Archaeol.
M

Chemische und metallographische Untersuchung praehistorischer Metallfunde.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der Doktorwürde der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel vorgelegt

von

FELIX MÜLLER

aus Sachsen-Altenburg.

UNIVERSITY OF TORONTO
DEC 19 1919
LIBRARY

Basel 1917

Buchdruckerei Emil Birkhäuser.

Chemische und metallographische Untersuchung praehistorischer Metallfunde.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der Doktorwürde der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel vorgelegt

von

FELIX MÜLLER

aus Sachsen-Altenburg.

Basel 1917

Buchdruckerei Emil Birkhäuser.

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *H. Rupe* und *A. Bernoulli*.

Basel, den 4. November 1915.

Prof. Dr. **F. Fichter,**
Dekan.

Chemische und metallographische Untersuchung prähistorischer Metallfunde.

Die prähistorische Forschung hat ein ungeheures Arbeitsgebiet bewältigt. In Ägypten und Vorderasien, in Süd-, West-, Mittel- und Nordeuropa, im fernen Osten und Amerika wurden im Laufe der Zeit archäologische Ausgrabungen ausgeführt, deren Ergebnisse tausende und abertausende Funde aus vorgeschichtlicher Zeit waren. Fürwahr ein riesiges Material, dessen Sichtung und Ordnung in erstaunlich kurzer Zeit auf geistreiche Weise durch die Gelehrten erfolgte.

Die Forschungen ergaben, dass die Steinzeit, das Kupfer- und Bronzezeitalter, sowie die Eisenzeit in den angeführten Ländern zu ganz verschiedenen Zeiten auftraten. Während in Ägypten und Vorderasien die Metalle Gold und Kupfer sowie die Bronze schon Jahrtausende vor Christi bekannt waren, hat sich nach *Beck*[1]) im Norden Europas die Steinzeit in einzelnen Gegenden bis zum Jahre 1000 unserer Zeitrechnung gehalten. Die Eskimostämme Ostgrönlands befinden sich heute noch auf dieser Kulturstufe. Von der neolithischen Kulturepoche zeugen heute noch die überall reichlich gefundenen Steinbeile, die nach Dr. *P. Sarasin* das eigentliche Leitartefakt des Neolithikums sind.[2]) Es ist gewiss interessant zu erwähnen, dass derartige Steinbeile noch in jetziger Zeit in Neu-Guinea und Australien gebraucht werden.

Die chronologische Bestimmung der Metallzeiten war den Archäologen durch direkte Überlieferung aus alten Inschriften und Kunstdenkmälern möglich, wie zum Beispiel in Ägypten, oder sie erfolgte unter gleichzeitiger Berücksichtigung der Fundgeschichte. Die Art des Bestattungswesens und die Beigaben der Gräber, besonders Tongefässe mit ihrer Ornamentik, lieferten hierzu wichtige Anhaltspunkte. Letztere waren vor allem für die prähistorische Er-

[1]) *Beck*, Geschichte des Eisens, Bd. I. 587, 1884.

[2]) Vergl. *Paul Sarasin*, Zur Einführung in das prähistorische Kabinett der Sammlung für Völkerkunde im Basler Museum, S. 34, 1906.

forschung Europas massgebend, da ja hier die Altertumskunde nur geringe Anhaltspunkte aus den Überlieferungen des klassischen Altertums finden konnte. Uns interessieren der Natur unserer Funde nach die Metallzeiten West- und Mitteleuropas. Doch bevor wir auf diese näher eingehen, ist es gewiss angebracht, vorher auch der ägyptisch-babylonischen und späteren mykenischen Kultur in Kürze zu gedenken.[3])

In Ägypten treffen wir schon um 3000 v. Chr. die Bronze an. Den Übergang von der Steinzeit, die wir in den drei ersten Dynastien antreffen, bildete die sogenannte aneolithische Periode oder Kupferzeit. Nach diesem Zeitabschnitt gelangte zunächst eine zinnarme Bronze zur Anwendung. In der 6. Dynastie treten schon zinnreichere Gefässe auf, bis man später für Waffen und Geräte eine brauchbare Bronze giessen konnte. Erst in der 18.—20. Dynastie erfolgte der Übergang zur Eisenzeit.

Auch in Vorderasien ging der eigentlichen Bronzezeit eine aneolithische Zeitstufe voraus, wie die Kupferfunde Syriens und Cyperns beweisen. In Kleinasien wurde Troja durch die berühmten Ausgrabungen *Schliemann's* eine der wichtigsten prähistorischen Fundstellen, während auf dem griechischen Festland die Schacht-, Kuppel- und Felskammergräber Beweise der hochentwickelten mykenischen Kultur lieferten. Bügel- und Schnabelkannen, Kugelflaschen, Goldarbeiten aus den Schatzgräbern von Mykenae, eingelegte Bronzedolche, Anwendung der Vasenmalerei mit Stilisierung der Naturformen sind die charakteristischen Erzeugnisse der hochentwickelten Kultur der Bronzezeit Griechenlands.

In Italien trat die Bronze nach *O. Montelius* in der Zeit von 2000 bis 1100 v. Chr. auf. Skelettgräber und besonders die Terramarafunde lieferten zahlreiche Flachbeile aus Kupfer und Bronze. In der späteren Stufe der Bronzezeit finden sich dann längere Flachbeile und Fibeln von charakteristischer Form vor. Diese Bronzetypen Italiens waren für die west- und mitteleuropäische Kultur von hoher Bedeutung. Besonders im Gebiete der heutigen Schweiz liess sich dieser Einfluss sicher nachweisen; standen doch deren Bewohner schon in vorgeschichtlicher Zeit über die Alpenpässe hinweg mit dem Süden in Verbindung!

Anfangs bereitete die chronologische Bestimmung der Metallzeiten Europas dem Archäologen grosse Schwierigkeiten. Durch den uralten phönizischen, griechischen und etruskischen Handel war

---

[3]) Unter Benutzung: *Beck*, Geschichte des Eisens, Bd. I, 1884; *v. Sacken*, Das Gräberfeld von Hallstatt in Ober-Oesterreich und dessen Altertümer, 1868; *J. Heierli*, Urgeschichte der Schweiz; *M. Hörnes*, Kultur der Urzeit, Bd. I und II, Leipzig 1912.

natürlich eine Verschmelzung der einzelnen Kulturformen eingetreten, sodass es oft schwer fiel, die einheimischen Produkte von übernommenen Typen anderer Kulturepochen zu unterscheiden. Manche Erscheinungen konnte man wiederum sich nur durch die alten Handelswege erklären, wie zum Beispiel das Auftreten des Spiralornamentes und der Fibeln in der nordischen Bronzekultur; Formen, die in Westeuropa erst viel später heimisch wurden. Nur durch den Import griechischer Bronzen, die ihren Weg vom schwarzen Meer, die Donau aufwärts durch Ungarn, Polen und Deutschland schliesslich bis zum Norden gefunden hatten, waren diese für die nordische Kultur so befremdlichen Typen möglich.

Zuerst gingen die Ansichten der Gelehrten über die bronzezeitliche Epoche West-, Mittel- und Nordeuropas sehr auseinander. Nur über den bronzezeitlichen Charakter der schweizerischen Pfahlbauten war man sich einig. Während nach Dr. *Wiebel* von Grossbritannien, wo sie durch direktes Einschmelzen der Kupfer- und Zinnerze zuerst dargestellt worden sein sollte, die Bronze nach den anderen Ländern Europas kam, die Bronzezeit Europas also eine einheimische Kultur wäre, bezogen die Skandinavier nach *Montelius* ihre Bronzen zunächst von den Griechen oder Etruskern. Auch nach *Beck* wurde die Bronze im Norden durch den Handel eingeführt. Im Gegensatz zu *Montelius*, nach dessen Annahme in der nordischen Bronzezeit das Eisen gänzlich fehlte, betrachtet *Beck* für den Norden schon in dieser Epoche das Eisen als erstes Nutzmetall, die bronzenen Waffen dagegen als Prunkwaffen. Heute wissen wir, dass die nordische Bronzezeit eine ausserordentlich hohe Kulturstufe erzielte, deren führende Typen sonst nirgends sich vorgefunden haben.

Zwei wichtige Entdeckungen ermöglichten nämlich der archäologischen Forschung, die Urgeschichte Europas zu klären. Im Jahre 1864 wurde zu Hallstatt in Böhmen ein riesiges Gräberfeld mit überaus reichen und wertvollen Beigaben aufgedeckt, während man in der Schweiz in La Tène, einem kleinen Ort am Neuenburger See im Jahre 1856 u. f. nennenswerte Bronze- und Eisenfunde zutage förderte. Im Gegensatz zu den Hallstattfunden, deren Erschliessung längst abgeschlossen ist, steht in der Schweiz die prähistorische Forschung noch in voller Blüte. Wurde doch erst im September 1913 die gesamte archäologische Gelehrtenwelt wieder auf die berühmte vorgeschichtliche Station am Neuenburger See aufmerksam, als man von dort neue ausgiebige Funde meldete. Man hatte in der Pfahlbaustation La Tène innerhalb weniger Wochen so zahlreiche Ausbeute erzielt, wie in den letzten fünf Jahren. Über diese neuen Funde der scheinbar unerschöpflichen Station berichtete eingehend Herr Prof. *Vouga* in der im Herbst 1913 zu St. Gallen abgehaltenen Hauptver-

sammlung der schweizerischen prähistorischen Gesellschaft, in der auch zugleich Prof. *Egli* interessante Mitteilungen über Funde am sogenannten Montlinger Berg bei Oberried machte. Dort wurden erst in jüngster Zeit durch teilweisen Abbau dieses Felskegels ausserordentlich gut erhaltene Metallfunde gemacht, unter denen die bronzenen Schmucksachen besonders auffielen. Diese neue prähistorische Station, die nach den neuesten Forschungen von 3000 bis 400 v. Chr. besiedelt war, wird wohl bald infolge ihrer grossen Bedeutung in den Vordergrund der vorgeschichtlichen Forschung treten.[4])

Die Funde von Hallstatt und La Tène waren insofern für den Prähistoriker von hoher Bedeutung, als sie die Archäologen erkennen liessen, dass beide Fundorte die Niederlassung zweier Volksstämme von hoher aber verschiedener Kultur gewesen sein müssen. Hallstatt, ein Dorf im österreichischen Salzkammergut, wurde wahrscheinlich schon frühzeitig wegen der Salzgewinnung am Hallstätter See als Wohnort bevorzugt. Wenigstens sprechen die Auffindung eines bronzenen Pickels sowie aufgefundene Gewebe aus dem Salzberg, deren Textur mit den an den Hallstattschwertern durch Eisenoxyd anhaftenden Stoffresten grosse Ähnlichkeit zeigte, für einen sehr alten Betrieb des Salzbergwerkes.[5])

In den Jahren 1846—64 wurde das Leichenfeld aufgedeckt, 993 Gräber mit 6089 Beigaben waren schliesslich der Lohn der jahrelangen Arbeiten. Nach Ansicht *von Sackens* gehören die Gräber zu den ältesten Beispielen von Flachgräbern mit Skeletten im Gegensatz zu den Flachgräbern der Schweiz und anderen Gegenden, die nach ihren Beigaben zu schliessen trotz brandloser Bestattung einer jüngeren Epoche zugehören. Die Hallstätter Funde entsprechen mehr den sonst in Hügelgräbern vorkommenden Beigaben Frankreichs und Süddeutschlands. Zahlreiche Waffen, herrliche Schmucksachen, Bronzegefässe, Schalen und Teller aus Ton, Glasgefässe, Bernstein und Muscheln wurden in Hallstatt den Toten mit in die Erde gegeben.

Die Schmucksachen bestanden bis auf eine einzige eiserne Fibel alle aus Bronze. Prächtige Bronzegürtel mit plastischer Verzierung und Gravüren im Tremolierstich, Spiralfibeln mit achtförmigem Bügel, Scheibenfibeln, Halbmondfibeln mit Kettengehängen, Nadeln in den verschiedensten Formen als Schmuck oder zum Ersatz der Fibeln verwendet, setzten die Archäologen über die hohe Kulturstufe eines geheimnisvollen Volksstammes in Staunen.

---

[4]) *J. v. Sury*, Bericht über neue Ausgrabungen am Montlinger Berg, Basler Nachrichten 1913, Nr. 500, 26. Oktober.

[5]) Vergl. *v. Sacken*, Gräberfeld von Hallstatt.

Die aufgefundenen Waffen und Geräte dagegen waren bis auf einige Langschwerter und Pfeilspitzen aus Eisen hergestellt worden. Lange bronzene Griffe der schilfblattförmigen zweischneidigen Langschwerter, und einschneidige Dolche mit geschweifter Klinge, waren für die Hallstattkultur charakteristische Merkmale.

Ausser den in den verschiedensten Formen auftretenden eisernen Lanzenspitzen mit hoher fast scharfer Mittelrippe und auffallend kurzen Schäften erregten die eisernen Messer mit Holzgriffen und gekrümmter Schneide, besonders aber grosse Hackmesser mit geradem Rücken und geschweifter Klinge, deren Griff aus zusammengelegten Eisenplatten bestand, das allgemeine Interesse der Forscher.

Hallstatt und La Tène erlangten bald durch ihre wichtigen Ergebnisse auf prähistorischem Gebiete auf die archäologische Forschung einen grossen Einfluss. Die Hallstattfunde schienen ihrem Stil nach der letzten Stufe der Bronzezeitalter anzugehören, obwohl sich bereits eine ausgebildete Eisentechnik nachweisen liess. In La Tène überwogen aber die hunderte von aufgefundenen eisernen Waffen, Geräte und Schmucksachen die Bronzegegenstände. Stil und Ornamentik liessen eine weit jüngere Epoche vermuten. In La Tène beobachtete man zum erstenmale das Auftreten des stilisierten Pflanzenornamentes im Gegensatz zu dem streng geometrischen Stil der hallstättischen ornamentalen Verzierungen.

Der Name der beiden Fundorte ging infolge ihrer grossen archäologischen Bedeutung auf die dem eigentlichen Bronzezeitalter chronologisch folgenden Metallzeiten Mitteleuropas und der angrenzenden Länder über, indem man sie in eine Hallstatt- und La Tène-Periode gliederte. Mit der ersten Periode bezeichnete man also die Übergangszeit zwischen Bronze- und Eisenzeitalter, die letztere Epoche gehört dagegen der eigentlichen Eisenzeit an, in der natürlich auch noch die Bronze vertreten war. Die Differenzierung von La Tène erfolgte aber in drei Stufen: Die erste fällt noch fast mit Hallstatt zusammen, die zweite Mittel-La Tènestufe ist die eigentliche Periode des Fundortes, während La Tène III schon römisch ist.

Die durch südlichen, orientalischen und nordischen Einfluss entstandene Hallstattkultur treffen wir auch nach *Heierli* in den zahlreichen Hügel- und Tumuligräbern der heutigen Schweiz an. Auch die Flachgräber des Tessins, aus der Gegend von Bellinzona und des Misoxertales, beherbergten grösstenteils Gegenstände von charakteristischen Hallstattformen, bei denen bemerkenswerter Weise eine auffallende Ähnlichkeit mit altitalischen Funden beobachtet wurde. Auch in Hallstatt selbst wurde dieser Einfluss durch Vergleiche mit proetruskischen Funden aus Bologna und besonders mit

solchen aus der Certosastufe, einer Zeit der Ausdehnung der Etrusker über Ober- und Mittelitalien, festgestellt, wodurch der etruskische Einfluss auf die Kulturvölker nordwärts der Alpen klar hervorgeht. Nur durch den Import der etruskischen Metallgegenstände oder durch verpflanzte Arbeitskräfte, denen man zunächst die Kunst des Bronzegiessens übertrug, lässt sich nach *von Sacken* der südliche Charakter der Hallstattformen erklären.

Die moderne Forschung hat die mitteleuropäische Hallstattzeit in verschiedene Stufen und Gruppen eingeteilt, auf die wir hier nicht näher eingehen können. Sie umfassen eine Epoche, die sich ungefähr von 900 bis 400 v. Chr. erstreckt. Die Benutzung des Gräberfeldes von Hallstatt verlegt *von Sacken* in die zweite Hälfte des ersten Jahrtausends v. Chr. Nach dem Vorkommen von Brandgräbern könnte die Nekropole bis gegen die Periode der römischen Herrschaft gebraucht worden sein.

Während die mitteleuropäische Hallstattperiode nur durch den Einfluss der südlichen Länder auf ihre hohe Kulturstufe gelangt war, erhielt die La Tènestufe zunächst aus dem Westen ihr Gepräge. Durch die Kulturströmung des alten Keltenlandes nach Osten wurden die bisher herrschenden Hallstattformen zunächst in Deutschland und Böhmen, dann in der Schweiz und schliesslich über Norditalien in Südösterreich und Ungarn verdrängt. Da im Gegensatz zum Westen Mitteleuropas die neue Epoche in einzelnen Gebieten erst heimisch wurde, als sie schon eine höhere Entwicklung erfahren hatte, folgte öfters eine spätere La Tènestufe direkt auf die Hallstattzeit. Diese Erscheinung wurde im östlichen Mitteleuropa, in den meisten Alpenländern und in Skandinavien beobachtet, deren Eisenzeit erst in die Mitte des 3. und 2. vorchristlichen Jahrhunderts fällt.

Auch in der Schweiz fiel die erste Eisenzeit mit der letzten Stufe der Hallstattperiode zusammen. Durch Verschmelzung beider Formen konnten sich keine charakteristischen Früh-La Tènetypen bilden. La Tène selbst lieferte nur Formen der mittleren Periode. Ausser der von La Tène mit seiner ausgesprochenen Eisentechnik werden noch einige Stationen westschweizerischer Seen zu dieser Übergangszeit gerechnet. Es ist gewiss angebracht, auf diese uralten Ansiedlungen etwas näher einzugehen.

Die archäologische Wissenschaft wurde auf diese aufmerksam, als im Jahre 1853 das Pfahlbaudorf bei Meilen am Zürichsee entdeckt wurde. Da man in fast allen Seen der Schweiz ähnliche Ansiedlungen antraf, haben wohl auch die Urbewohner derselben ihre Dörfer im Wasser errichtet. Der beste Kenner der schweizerischen Pfahlbauten war der leider schon so früh verstorbene Forscher *J. Heierli*, dem wir wichtige Aufschlüsse über die Urgeschichte der

Schweiz verdanken. Nach den reichlich vorhandenen Steingeräten müssen diese Stationen bis weit in das neolithische Zeitalter zurückreichen. In diesem Zeitabschnitte waren jene Niederlassungen allgemein gebräuchlich, da man auch in Ober- und Mittelitalien, in Bayern, an den Seen Norddeutschlands derartige Beobachtungen gemacht hat. Während *Beck* dieselben als Refugien im prähistorischen Europa betrachtet, wurden die Pfahlbauten nach der Ansicht von Dr. *P. Sarasin*, Basel mehr aus Gründen hygienischer Natur errichtet, indem die Seen zeitweilig als eine Art primitiver Kanalisation wirken konnten.[6] Durch seine Studien über die Pfahlbauten in Celebes gelangte der bekannte Basler Forscher zu dieser Annahme. Die malaischen Pfahlhäuser von heute sind den schweizerischen Ansiedlungen sehr ähnlich. Da man noch jetzt in Süd-Ostasien aus Gewohnheit diese Bauart auf dem festen Lande beibehalten hat, könnte man im neolithischen Zeitalter Europas aus diesem Grunde die Häuser auch dann noch auf Pfähle gebaut haben, als man bereits die Fluss- und Seengebiete verlassen hatte. Nach *Sarasin* hat sich die Pfahlbautenzeit vom Orient her über Europa verbreitet. Wahrscheinlich waren es Küstenbewohner, die beim Eindringen ins Binnenland zunächst an den Flüssen und Seen nach ihren alten Gebräuchen ihre Ansiedlungen anlegten. Sie sind meistens in der neolithischen Periode untergegangen, nur im Norden der Alpen, besonders auf dem Gebiete der heutigen Schweiz, trat ein bronzezeitlicher Charakter zutage. Im Gebiete der Westschweiz haben sich die Stationen, wie schon erwähnt, sogar bis in die Eisenzeit gehalten, da hier die Pfahlbaudörfer durch den wichtigen Handelsverkehr zwischen Italien und dem Rheintal zu hoher Blüte gelangten. Dies beweisen die zahlreichen Stationen des Bieler- und Neuenburger Sees, in denen Eisen neben Bronze gefunden wurde. Ausser dem wichtigen La Tène lieferte besonders Bevaix zahlreiche Eisenfunde.

Etwa um 700 v. Chr. sollen die bronzezeitlichen Pfahlbauten in der Schweiz verlassen worden sein, gegen 400 v. Chr. setzte dann die Eisenzeit ein, die nur in ihrer mittleren Stufe eine charakteristische Formbildung erlebte. Das Militärlager von La Tène mit seinen oft meterlangen Eisenschwertern nebst eisernen Scheiden, die öfters rankenförmige Verzierungen aufwiesen, mit Handwerkszeugen aus Eisen der verschiedensten Arten, mit Fibeln, deren Form im Vergleich zu Hallstätterfundstücken gänzlich neu waren, liess diesen Stil in reinster Form uns erkennen.

Auch die Flachgräber der Berner Hochebene bei Münsingen und

---

[6] Vergl. *P. Sarasin*, Einführung in das prähistorische Kabinett im Basler Museum, Basel 1906, S. 32.

Tiefenau, die in neuerer Zeit durch Direktor *Widmer*[7]) erforscht wurden, scheinen zu dieser Epoche zu gehören, die wir zwischen dem 3. und 2. Jahrhundert v. Chr. zu suchen haben.

Für eine spätere La Tènestufe, deren Formenkreis in Frankreich, Süddeutschland, Böhmen und Ungarn besonders sich ausbildete, wurden in der Schweiz keine Anhaltspunkte gefunden. Eine Verschmelzung mit römischem Wesen liess im letzten Jahrhundert v. Chr. dort keine weitere Entwicklung des reinen La Tènestiles zu.

Dafür wurden in den eben erwähnten Ländern, die für diese späte Epoche so typischen langen und breiten Schwerter, die langen und einschneidigen Hiebwaffen und auffallend langen Speerspitzen, sowie zahlreiche Werkzeuge umso reichlicher erbeutet. Bibracte in Frankreich und Hradischt bei Stradowitz in Böhmen sind die bekanntesten Stationen der dritten La Tènestufe, die übrigens, wie oben bemerkt, schon stark von römischer Kultur beeinflusst ist und wird. Einer der besten Kenner der La Tènezeit war der französische Prähistoriker *Jos. Déchelette*, der nunmehr im Kampfe für sein Vaterland als Hauptmann den Heldentod gefunden hat. Ausser einer Übersetzung des Werkes von *Pič* über die bekannte böhmische Fundstelle von Hradischt, verdanken wir ihm vor allem eine ausführliche Schilderung der Ausgrabungen von Bibracte, die von ihm nach dem Tode von *Boulliot*, des Erforschers vom Mont Beuvray, erfolgreich weitergeführt worden waren.[8])

Eiserne Werkzeuge jeder Art, Zangen und Sensen, Kesselgehänge aus Eisen und Bronze, Schlüssel aus Eisen in T-Form, gallische bronzene Fibeln, deren Form unseren heutigen Sicherheitsnadeln bereits gleichen, Anwendung von keltischem Blutglas zu Verzierungen von Bronzegefässen, Tongefässe mit geometrischen Zeichnungen und solche mit stilisiertem Pflanzenornament, ferner Münzen beherbergte die berühmte gallo-römische Station.

In der Umwallung des Stadtplatzes aber, der sich an den Hängen des Mont Beuvray hinzog, wurden die Reste von Schmelzöfen, Eisenschlacken, Gussformen, unvollendete Waffen und Eisenbarren zwecks weiterer Verarbeitung als beredte Zeugen einer ausgedehnten Eisenindustrie entdeckt.

Eine hohe Kulturstufe hatte die letzte Epoche der Prähistorie in Bibracte erklommen, als ihr Sitz durch die Eroberung Galliens durch die Römer zugrunde gehen musste.

Mit vorstehenden Zeilen bin ich mir wohl bewusst, ein Gebiet berührt zu haben, das schon von berufenen Forschern, unter denen

[7]) *J. Widmer-Stern*, Das gallische Gräberfeld von Münsingen, Bern 1908.
[8]) *J. L. Pič*, Le Hradischt de Stradowitz, 1906; *Joseph Déchelette*, L'oppidum de Bibracte, Paris, Alphonse Picard & Fils, éditeurs.

in der Schweiz ein *Heierli*, *Tatarinoff*, *Viollier* und *Vouga* besonders hervortreten, bearbeitet worden ist. Wenn ich daher auch nichts Neues bringen konnte, so hielt ich doch einen kurzen prähistorischen Überblick für angebracht, bevor ich auf den eigentlichen chemischen Zweck meiner Arbeit eingehe.

Einleitung zur Bronzeanalyse.

Angesichts der wichtigen Ergebnisse der prähistorischen Forschung machte sich natürlich auch bald der Wunsch geltend, über die geheimnisvolle Metallurgie der Alten Näheres zu erfahren. Dies war aber nur durch die exakten Methoden der chemischen Analyse möglich, und so kam es, dass die Archäologie gar bald auf die Mitarbeit des Chemikers angewiesen war. Dessen Mithilfe wurde ihr umso bereitwilliger zuteil, da ja vor allem auf den Analytiker die antiken Gräberfunde einen hohen Reiz ausüben mussten. Dass die Resultate der chemischen Untersuchung bei gleichzeitiger Berücksichtigung der Fundgeschichte der Metallgegenstände wichtige Anhaltspunkte liefern konnte, beweist die im Laufe der Zeit besonders über Bronzeanalysen entstandene umfassende Literatur.

Auf die Wichtigkeit des chemischen Analysenmaterials antiker Bronzen wies wohl zuerst *Neumann* in seinen Studien über Archäologie und Kupferlegierungen hin, indem er auf den charakteristischen Unterschied in der Zusammensetzung der Bronzen der einzelnen Länder aufmerksam machte.[9])

Besonders hob er die Bedeutung des Bleigehaltes für die Beurteilung der Bronzen hervor. Alte ägyptische Bronzen hatten fast keinen Bleizusatz erfahren, im Gegensatz zu den jüngeren römischen Bronzen, bei denen ein hoher Bleigehalt beobachtet wurde.

Den römischen Bronzen stellte er wiederum die merovingischen gegenüber, die bei hohem Zinngehalt sogar einen Bleigehalt bis zu 30—40 % besassen. Während die ältesten ägyptischen Bronzen einen sehr geringen Zinngehalt von etwa 3,8 bis 4 % hatten, wurde schon bei späteren griechischen Funden ein Zinngehalt von 10—14 % festgestellt. Blei fehlte dagegen letzteren bis etwa 400 v. Chr. fast gänzlich; Zink kam höchstens bis zu 0,7 % in ihnen vor als natürliche Verunreinigung des Kupfers. Erst in der späteren römischen Periode unserer Zeitrechnung wurde ein hoher Zinkgehalt beobachtet.

Von Bibra[10]) verdanken wir Analysen von Bronzen der verschiedensten Herkunft. Untersuchungen von Hallstattbronzen wurden

[9]) *Neumann*, Chemie und Archäologie. Zeitschrift für angewandte Chemie. 1907, XX, S. 2019.

[10]) *E. v. Bibra*, Die Bronzen und Kupferlegierungen, Erlangen 1869.

besonders von *Fellenberg*[11]) ausgeführt. In jüngster Zeit veröffentlichte Prof. *Rathien*, Berlin, einige Analysen über altägyptische Bronzen.[12]) *Rathien* erklärte seine Analysenresultate für äusserst wertvoll, aber nicht für Schlussfolgerungen bestimmend, da das Alter der meisten Gegenstände Ägyptens schon durch ihre Fundgeschichte erkannt werden konnte. Der Zinngehalt war bei diesen Bronzen sehr verschieden, noch grössere Schwankungen zeigte der Bleigehalt, der aber immerhin bis auf zwei Ausnahmen, in Übereinstimmung zum Alter der Funde — sie stammten aus den Zeiten 1900 bis 700 v. Chr. — bei den älteren Stücken erheblich geringer war, als bei jenen der jüngeren Zeitstufe. Während erstere nur bis 0,5 % Blei enthielten, kam dasselbe in den jüngeren Bronzen von 2—25 % vor.

Ein meisselähnliches Werkzeug aus der ersten Dynastie, etwa um 3500 v. Chr., bestand aus 99,9 % reinem Kupfer. Die Analyse bestätigte also die Annahme einer aneolithischen Periode vor der ersten Bronzestufe Ägyptens nach der Ansicht des Berliner Forschers. Interessant war ferner der Analysenbefund eines Gegenstandes, dessen chronologische Bestimmung zweifelhaft war: Iris mit Horus, Nr. 14078 der ägyptischen Abteilung des Berliner Museums, aus der Zeit 1300 oder 700 v. Chr. Auf Grund der Analyse, die reines Kupfer mit unerheblichen Verunreinigungen ergab, konnte der Fund dem älteren Zeitpunkt zugesprochen werden.

Prof. *Busch* in Erlangen meldete vor einiger Zeit das Ergebnis des Analysenbefundes zweier assyrischer Bronzen.[13]) Nur wenige Bronzen dieser Herkunft waren bisher von *Fellenberg*[14]) untersucht worden, Stücke, die im nordwestlichen Palaste des alten Ninive gefunden worden waren. Die Analyse des „assyrischen Dreifusses von Erlangen" ergab ein technisch höher stehendes, stark bleihaltiges Material. Abgesehen vom Eisen fehlten die sonst üblichen Beimengungen gänzlich. Während die orientalische Bronzefigur einen Bleigehalt zwischen 7,6 bis 8,4 % aufwies, wurde nur bei einem Funde aus Ninive ein höherer Gehalt von Blei, 3,8 %, neben den sonst üblichen Beimengungen beobachtet.

In *Diergarts* Geschichte der Chemie finden wir bemerkenswerte Beiträge über griechische Bronzen.[15]) Eine grosse metallische Kanne aus den Burggräbern von Mykenae war aus reinem Kupfer ange-

[11]) Siehe *v. Sacken*.

[12]) *Friedrich Rathien*, Analysen altägyptischer Bronzen. Dierguarts Beiträge zur Geschichte der Chemie, S. 211.

[13]) *M. Busch*, Assyrische Bronze. Zeitschrift für angewandte Chemie, XXVII. S. 512.

[14]) *Fellenberg*, Mitteilung der naturforschenden Gesellschaft in Bern 1860—65

[15]) *A. Rhomsopoulos*, Beitrag zum Thema über die chemischen Kenntnisse der alten Griechen. Dierguart, Beiträge zur Geschichte der Chemie, S. 172.

fertigt worden. Die Analyse eines mykenischen Dolches liess den hohen Fortschritt in der Metallbearbeitung erkennen. Auf dem kupfernen Kern des Dolches befand sich eine schwarze haftbare Schicht von Silbersulfid, auf der durch Einlagen von Gold und Bernstein figurale Darstellungen angebracht waren.

H. Rupe und *St. Krzyzankiewicz*[16] widmeten sich der Analyse von schweizerischen Bronzefunden aus der Hallstattzeit. Uns schien eine weitere Untersuchung von Bronzen aus den schweizerischen Pfahlbaustationen für angebracht. Die interessanten Beobachtungen *M. Pelets* und *Wilds*,[17] die bei Funden aus den Pfahlbauten von den bronzezeitlichen Stationen Corcelles und Cudrefin sowie der jüngeren Station von St. Triphon einen verhältnismässig hohen Bleigehalt festgestellt haben, sowie die Tatsache, dass die Hallstätter Bronzen in Bezug auf ihren Nickelgehalt und ihre Form mit den schweizerischen Pfahlbaubronzen grosse Übereinstimmung zeigen, liess ein weiteres Analysenmaterial zum Vergleich als wünschenswert erscheinen.

Zur Untersuchung gelangten 10 Bronzen, die aus den Pfahlbauten des Genfer- und Neuenburger-Sees stammen. Bei einem Funde ist die Herkunft nicht angegeben, während die chronologische Bestimmung eines Bronzeschwertes nicht sicher festgestellt wurde.

Analytischer Teil.

Die qualitative und quantitative Untersuchung der Funde wurde auf das sorgfältigste nach den bekannten Methoden, wie sie im Lunge, Klassen und Treadwell angegeben sind, ausgeführt.[18] Durch Anbohren der durchwegs gut erhaltenen Objekte konnten stets brauchbare Analysenspäne gewonnen werden. Die ausgeätherten Bohrspäne wurden zunächst mit einer der Einwage entsprechenden Menge conc. HNO_3 vom spez. Gew. 1,4 vorsichtig im hohen bedeckten Becherglas behandelt. Nach dem Verschwinden der nitrosen Dämpfe wurde längere Zeit auf dem Wasserbade erhitzt, dann eine entsprechende Menge kochendes Wasser hinzugesetzt, und schliesslich die Zinnsäure durch längeres Kochen über freier Flamme zwecks weiterer Behandlung und Reinigung abfiltriert. Aus der zinnfreien Lösung wurde

---

16) *St. Krzyzankiewicz*, Dissertation, Basel 1909.

17) *L. Pelet* et *Wild*, Analyse de bronzes lacustres. Archives des Sciences physiques et naturelles. Quatrième période, t. XXV, Mai 1908.

18) *Lunge-Perl*, Chemisch technische Untersuchungsmethoden, Bd. II, 1910; *A. Klassen*, Quantitative Analyse durch Electrolyse, 5. Aufl., 1908; *Treadwell*, Analytische Chemie, II, 5. Auflage.

das Blei durch Abrauchen mit Schwefelsäure erhalten, worauf das Kupfer aus dem bleifreien Filtrat auf einer Winkler'schen Drahtnetzelektrode elektrolytisch abgeschieden werden konnte. Die Fällung des Eisens und seine Trennung vom Nickel geschah durch doppelte Fällung mit Ammoniak. Letzteres konnte nach *Neubauer* durch Fällen mit einer alkoholischen Lösung von Dimethylglyoxim auch bei geringstem Auftreten sicher bestimmt werden. Hatte die qualitative Analyse Spuren von Zink ergeben, dann wurde vor der Fällung des Eisens und Nickels der eingedampfte Rückstand des auf Spuren von Kupfer geprüften Filtrates von der Elektrolyse in wenig Salzsäure gelöst, mit einigen Tropfen Schwefelsäure abgeraucht und darauf aus der ganz schwachsauren Lösung durch längeres Einleiten von Schwefelwasserstoff das Zink zu fällen gesucht. Nur in einem Falle wurden wägbare Mengen gefunden. Schwefel wurde in allen Bronzen in geringer Menge angetroffen. Seine Bestimmung erfolgte nach der Methode von *Lobry de Bryn*.[19]) Nachdem das Kupfer in diesem Falle aus salpetersaurer Lösung elektrolytisch gefällt, wobei das Blei zugleich an der Anode abgeschieden werden konnte, wurde der Abdampfrückstand mit der vorgeschriebenen Menge conc. reiner Salzsäure zweimal abgeraucht. Nach erfolgter Lösung in Salzsäure und Wasser fand sodann in der Siedehitze mit verdünnter heisser Bariumchloridlösung die Fällung des Schwefels statt.

Die definitive Behandlung der so gewonnenen Niederschläge ergab schliesslich nach erfolgtem Glühen, Trocknen und Wägen derselben recht interessante Werte für die einzelnen Bestandteile der uns übergebenen Bronzen, deren Zusammensetzung wir nunmehr auf nachstehender Tabelle erkennen können.

Nr. 1. Sehr gut erhaltenes Beil aus dem Pfahlbau des *Genfersees*. Museum Genf, Nr. 4790. Gewicht 283 gr, Länge 132 mm. Die Dicke des Beiles beträgt 11,2 mm. Die Ränder sind in der mittleren Breite des Stückes ganz wenig erhaben; Randleisten, die wahrscheinlich durch Hämmern der beiden Ränder entstanden sind. Der stumpfe schmale Teil war 27, die mittlere Breitseite 32, die schön geschweifte Schneide dagegen 45 mm breit. Durch die gleichmässig ausgebildete Patina schimmerte an manchen Stellen das Metall hindurch. Die frisch angebohrten Stellen zeigten die Farbe des Rotgoldes. Der Fund ist sehr wahrscheinlich als Kupferbeil anzusprechen. Keine Bronze, da Zinn und Nickel Begleiter des Kupfererzes sind. Die Form des Beiles entspricht gänzlich derjenigen der neolithischen Steinbeile. Auch in Hallstatt wurde ein derartiges Stück gefunden.

[19]) Chem. Ztg., 15. Rep. 354, 1891.

Analyse Nr.	Kupfer	Zinn	Silber	Blei	Eisen	Nickel	Zink	Schwefel	Kobalt
1	96,42	0,55	0,57	0,08	0,51	1,81		Sp.	
2	88,15	11,16		0,17	0,21	0,11		0,23	
3	90,88	6,93		1,79	0,43	0,18		0,11	
4	91,56	6,74	Sp.	0,46	0,29	0,24	Sp.	0,22	
5	89,99	8,39		0,68	0,09	Sp.	Sp.	0,22	
6	78,73 83,09	21,15 16,57	Sp.	0,25	0,52	0,18	Sp.	0,26	
7a	80,05	17,57	0,19	0,44	0,26	0,49	Sp.	0,15	
7b	89,59	8,48		0,37	0,11	Sp.		0,21	
8	90,71	7,68		0,78	0,08	0,29		0,22	Sp.
9	90,20	7,68	0,29	0,67	0,36	0,26	Sp.	0,23	Sp.
10	90,48	4,85		3,25	0,07	0,43	0,15	0,25	Sp.

Nr. 2. Bruchstück einer Bronze, deren Metallkern mit so prächtiger Patina überzogen war, dass man das Stück zunächst für ein Mineral halten konnte. Vermutlich das Stück eines Beiles oder eines anderen Werkzeuges. Fundort: Genfer Pfahlbau. Erhalten aus dem Genfer Museum, Nr. 1872. Gewicht $97^1/_2$ gr.

Das 41 mm breite, oben abgerundete Stück von 10 mm Dicke wies an dem etwas dünneren rundlichen oberen Teile in der Nähe des Randes ein grösseres ovales Loch von 12 mm auf 9 mm auf.

Nr. 3. Schön geschweiftes Bronzemesser mit geradem Rücken. Genfer Museum. Nr. 2117. Gewicht 41 gr. Länge 124 mm. Der gerade Rücken von 6 mm Breite verlief an dem noch erhaltenen kurzen Schaftstück zu einer Stärke von 4 mm. Der breiteste Teil der Klinge betrug etwa 19 mm. Durch die schöne Patinabildung schimmerte an einigen Stellen der Bronzeton hindurch. Bruchfläche schien ausserordentlich porös zu sein. Auftreten von Zinnflecken an derselben.

Nr. 4. Bruchstück eines Bronzeschwertes von 105 mm Länge und 34 bis 32 mm Breite. Keine Patina, sondern matter Bronzeton.

Das Schwert ist zweischneidig. Neben der deutlich hervortretenden Mittelrippe von 5—6 mm Dicke laufen zu beiden Seiten derselben je zwei eingravierte Linien im Abstand von 4 mm parallel neben einander her. Am breiten Teile des Stückes, das wahrscheinlich nicht weit vom Schwertknauf abgebrochen ist, geht die einfache ornamentale Verzierung in gleichmässiger Form etwas auseinander. Herkunft des Stückes nicht sicher: Hauterieve oder Pfahlbau. Genfer Museum. Nr. H. 198.

Nr. 5. Tülle einer Lanzenspitze aus dem Pfahlbau Bevaix, Neuenburgersee. Matter Bronzeton, an manchen Stellen schwärzlicher, zum Teil weisser Beschlag. Der hohle, abgebrochene kurze Schaft von 25 mm Breite erweitert sich bis zu 28 mm. Dieser untere Teil ist bis auf 16 mm Weite flach zusammengedrückt; der obere Teil hat eine Öffnung von 16 zu 18 mm Durchmesser. Die Wandstärke des Schaftes betrug nur $1^1/_2$ bis 2 mm. Ausserordentlich festes und zähes Material, das beim Anbohren ganz feine Späne hergab. Am verjüngten Teil des Schaftes waren zwei Löcher zum Durchschlagen des Nagels sichtbar.

Nr. 6. Knopf einer Nadel. Genfer Museum, B. 2300. Gewicht 39 gr. Das schön patinierte Stück hatte einen Durchmesser von 31,5 mm und war mit einer tonartigen Masse angefüllt. Seine Wandstärke betrug etwa 3 mm. Die obere Hälfte wies einen grossen Sprung auf. In der Wandstärke wurden seitlich kleine mit Kupferstiftchen ausgefüllte Löcher festgestellt, wahrscheinlich Windlöcher, durch die beim Giessen die Gase entweichen sollten. Das Stück wurde zweifellos nach der Methode des „cire perdue" gegossen.[20]) Die Bohrspäne fielen ganz fein aus.

Nr. 7. Bronzenadel. Erhalten aus dem Genfer Museum. Nr. 2427. Gewicht 23 gr. Länge 111 mm. Die Nadel war durch einen kugelförmigen Knopf von 2 mm Wandstärke hindurchgeführt. Der Knopf war von fünf 4 mm breiten Löchern durchbrochen; Einlagen waren darin nicht mehr vorhanden. Am Kopf der Nadel ornamentale Verzierung durch punktierte Linien. Die Zusammensetzung desselben war anders als diejenige der Metallmischung von der Nadel selbst. Derartige Stücke wurden auch in Hallstatt gefunden. Keine Patina.

Nr. 8. Nadel aus Auvernier, Pfahlbau. Die kleine Nadel war mehr oval als rund. Länge betrug 45, Stärke 2—3 mm. Flachgedrückter Kopf, durch eine Verjüngung in der Mitte verengt. Der obere flache Teil des Köpfchens 9—10 mm breit, der untere Teil war etwas dünner. Kurze stumpfe Spitze. Matter, rauher Bronzeton.

[20]) Siehe unten S. 82

Das Material konnte nur schwer mit der Zange zerkleinert werden. Gewicht 2 gr.

Nr. 9. Etwas längere Nadel ohne Kopf. Fundstelle Auvernier. Gewicht 3,4 gr. Länge 81. Durchmesser 2½ bis 2 mm. Das abgebrochene Kopfende, das wahrscheinlich in eine eingerollte Öse auslief, war flach zusammengedrückt und umgebogen. Dieser Teil der Nadel war 3½ mm breit und etwa 1 mm stark. Beim Abkratzen des schwärzlichen Überzuges der Nadel kam an dem breiten abgebrochenen Kopfende ein dünner Goldbelag zum Vorschein. Auch dieses Stück war schwer zu zerkleinern.

Die Funde Nr. 8 und 9 sind der Analyse nach aus demselben Material gearbeitet worden.

Nr. 10. Lange, elegante Nadel mit flachem Kopfende, unter dem sich ebenfalls ein verdickter Ansatz des Stieles befand. Genfer Museum. B. 5771. Länge der Nadel 18,5 mm. Dicker runder Teil des Kopfes 7 mm stark. Durchmesser der Nadel etwa 3,4 mm. Stiel in der Mitte biegbar. Schöner Bronzeton mit etwas Patinaüberzug.

Die Formen von Nr. 8, 9 und 10 wurden auch in den zur älteren Bronzezeit gerechneten Ansiedlungen von Hissarlik-Troja, sowie in Hallstatt gefunden.

Unter den analysierten Funden nimmt das Genfer Beil durch seinen Analysenbefund den anderen Bronzen gegenüber eine auffallende Ausnahmestellung ein. Infolge seines hohen Kupfergehaltes ist es als ein reiner Kupferfund zu betrachten, während die übrigen Bestandteile des Materials als geringfügige Verunreinigungen aufzufassen sind. Werden doch sogar Legierungen bis zu 1,5 % Zinngehalt nicht mehr zu den eigentlichen Bronzen gerechnet. Derartige zinnarme Funde wurden schon früher beobachtet. *St. Krzyzankiewicz* stellte das Mischungsverhältnis von Kupfer und Zinn aus mehreren hundert Bronzeanalysen fest.[21] In dieser Aufstellung finden wir zinnarme Kupferlegierungen mit etwa 1 % Zinn im Vergleich zu den übrigen Gegenständen bis zu etwa 4 % vertreten. Er selbst fand bei seinen Untersuchungen ein solches zinnarmes Bronzestück, das aber wegen seines hohen Zinkgehaltes in Übereinstimmung mit seiner Fundgeschichte, es stammte aus einem gallorömischen Grabe zu Giubiasco, nicht mehr in prähistorische Zeiten zurückreichte.

Nun weist *H. Braune*[22]) in seiner Arbeit darauf hin, dass in der Fundstelle des von ihm untersuchten Eisens von Castaneda auch ein Armring aus zinnhaltigem Kupfer mit nur 1,65 % Zinn vorkam.

[21]) Vergl. *St. Krzyzankiewicz*. Dissertation 1909. S. 24.

[22]) *H. Rupe*, Notiz über die chemische Untersuchung prähistorischer Grabfunde von Castañeda. Verhandlungen der Naturforschenden Gesellschaft in Basel, Bd. XVIII. Heft 1.

dessen Kupferzusammensetzung als identisch mit den zinnhaltigen Kupfererzen der etruskischen Minen zu Campiglio Maritima (Toskana) befunden wurde. Wir gehen wohl nicht fehl, wenn wir diese Kupferminen auch für die Quelle des Materials der Bronze von Giubiasco und vielleicht der übrigen zinnärmeren Kupferfunde Mitteleuropas betrachten, insofern die Analyse keine weiteren Anhaltspunkte ergeben hatte.

Anders verhält es sich mit unserem Kupferfund. Sein geringer Zinngehalt von nur 0.5 % und der auffallend hohe Nickelgehalt deutet auf die Verwendung von einheimischem Erz zu seiner Herstellung. Nach *Fellenbergs*[23] Ansicht sind die nickelhaltigen Bronzen der Westschweiz, die bis zu 4 % Nickelgehalt aufweisen, wahrscheinlich aus den nickelhaltigen Kupfererzen des Kantons Wallis gegossen worden. Es wäre daher interessant, Analysen solcher Kupfererze anführen zu können. Das Pfahlbaubeil scheint diese Annahme zu bekräftigen. Zugleich dient es uns noch zum Beweis, dass auch in der Schweiz in der ältesten Zeit Kupfer allein verarbeitet wurde; eine längere selbständige Kupferzeit ist aber trotzdem noch zweifelhaft. Gegen Ende des dritten vorchristlichen Jahrtausends spielte sich wahrscheinlich in der Schweiz die Kupferzeit ab, von der neben anderen zahlreichen aufgefundenen kupfernen Gegenständen ein weiteres Kupferbeil aus dem sogenannten Montlinger Berg, das bei den neuen Ausgrabungen in dieser für die prähistorische Forschung neuerdings so wichtigen Station gefunden worden ist.

Der Nickelgehalt der übrigen Bronzen ist bedeutend niedriger als bei Fund Nr. 1. Ähnliche Zahlen finden wir sowohl bei ägyptischen Bronzen als auch bei den Hallstätter Fundstücken; letztere sind eher etwas nickelhaltiger als unsere Pfahlbaubronzen. Daher glauben wir nicht, dass ihr Kupfer aus einheimischen Kupfererzen herstammt. Da die grössere Anzahl der untersuchten Legierungen einen Kupfergehalt von 88—91 % hat und der Zinngehalt 8—11 % beträgt, könnten die Bronzen aus der allgemein benutzten, durch den phönizischen Handel eingeführten gebrauchsfertigen Legierung von etwa 90 % Kupfer und 10 % Zinn gegossen worden sein. Durch Verschmelzen mit Bruchbronze könnte sich ferner das Verhältnis von Kupfer und Zinn mehr oder weniger verschoben haben. Die Funde Nr. 2, 5, 7, 8 und 9 weisen wenigstens eine derartige Zusammensetzung in ihrem Kupfer- und Zinngehalt auf; das war aber ein Mischungsverhältnis, das zugleich die besten Eigenschaften in bezug auf Giessbarkeit, Härte und Zähigkeit gewährleistete.

---

[23]) Siehe *Fellenberg*, Berner Mitteilungen 1860, S. 56.

Durch ihren höheren Bleigehalt fallen die Bronzestücke Nr. 3 und 10 auf. Während man für die Legierung des Messers wahrscheinlich ein stark bleihaltiges Material wählte, wurde für die Bronzemischung der Nadel Nr. 10 absichtlich das Blei beigefügt. Vielleicht sollte dadurch eine allzu grosse Sprödigkeit der verhältnismässig langen Nadel vermieden werden. Der geringere Zinkgehalt der Bronze ist dagegen als eine zufällige Verunreinigung des Kupfers zu beurteilen. An einen billigeren Ersatz des Zinns durch Bleizusatz möchten wir hier nicht glauben, immerhin halten wir das Stück für bedeutend jünger als die übrigen Funde.

Dass man die Bronzemischung für bestimmte Gegenstände unter Berücksichtigung ihrer jeweiligen Eigenschaften schon in frühester Zeit zweckentsprechend auszuwählen verstand, geht aus der Analyse Nr. 7 hervor. Bei dieser Nadel wurde für den Stiel eine Legierung von ungefähr 90 % Kupfer und 9 % Zinn gewählt, eine Mischung, in der Festigkeit und Zähigkeit der Bronze von besonderer Güte sind. Der Kopf der Nadel dagegen bestand aus einer Legierung mit verhältnismässig hohem Zinngehalt von rund 18 %. Was damit bezweckt werden sollte, ist nicht klar; vielleicht wurde derselbe aus Bruchbronze zusammengeschmolzen, die reich an Zinn war.

Auch der Bronzeknopf Nr. 6 zeigt eine ähnliche Zusammensetzung. Infolge der durch erhöhten Zinngehalt gesteigerten Sprödigkeit des Materials ist wahrscheinlich der bereits beschriebene Riss entstanden. Merkwürdigerweise ergab die Analyse keine übereinstimmenden Resultate. Die Legierung muss ganz ungleichmässig erstarrt sein.

Auch bei dem Bronzemesser und Bronzeschwert, bei der Tülle und den Nadeln aus Auvernier haben die prähistorischen Giesser den schädlichen Einfluss eines zu hohen Zinngehaltes peinlichst vermieden, um für ihre Produkte einen höheren Härtegrad zu erlangen.

Die prozentuale Zusammensetzung der Funde Nr. 7 und 8 zeigt eine auffallende Übereinstimmung. Wir können daher mit Sicherheit annehmen, dass sie aus einer gleichen Schmelze gegossen wurden. Die grössere Nadel war mit einer schwärzlichen Schicht überzogen, die wir nach dem aufgefundenen Silber für Silbersulfid halten. Die abgebrochene Öse war nach dem Abkratzen des dunklen Überzuges, wie schon oben erwähnt, mit einem ganz feinen Goldblättchen belegt.

Bei Fund Nr. 4 war die Frage über die Herkunft der Bronze vom Museum aus offen gelassen. Wir möchten sie, da ihre Zusammensetzung die gleiche der übrigen Funde ist, ebenfalls in die Epoche der Pfahlbauten einreihen.

Ausser den schon erwähnten Verunreinigungen des Kupfers der untersuchten Legierungen wurde ein geringer Schwefelgehalt fest-

gestellt. Alle diese Beimengungen deuten darauf hin, dass das Kupfer aus schwefelhaltigen Erzen gewonnen wurde. Fahlerze können hier nicht in Betracht kommen, da Arsen und Antimon nicht nachgewiesen wurden. Nach *Ledebur*[24]) ist die Zusammensetzung antiker Bronzen derjenigen des im heutigen Hüttenbetriebe erhaltenen unreinen Schwarzkupfers ähnlich. Zur Gewinnung eines wenig verunreinigten Garkupfers reichten die metallurgischen Kenntnisse der Alten nicht aus. Immerhin muss nachdrücklich betont werden, dass die technischen Erfahrungen jener weit entlegenen Epoche ganz bedeutende waren!

Die erhaltenen Analysenresultate stehen mit der Fundgeschichte der Bronzen in vollem Einklang. Durch das gänzliche Fehlen des Zinkes ist die prähistorische Herkunft erwiesen. Auch der geringe Bleigehalt spricht für ein hohes Alter der Funde. Die von *M. Pelet* untersuchten Bronzen enthielten alle bedeutend mehr Blei und stammen daher wohl aus der letzten Stufe der Pfahlbauzeit. Auch in der Tabelle *Ledeburs*[24]) über einige Legierungen aus den verschiedensten Epochen finden wir eine Bronze aus dem Bielersee mit höherem Bleigehalt angeführt. Mit Ausnahme des Kupferbeiles wurden von uns nur geringe Mengen Nickel festgestellt. Sowohl die Hallstatterfunde, wie die ägyptischen und teilweise die griechischen Bronzen sind durch die gleichen geringen Mengen Nickel verunreinigt. Nur von den Stücken der La Tènezeit könnten die Pfahlbaubronzen durch ihren Nickelgehalt geschieden werden, da erstere nur bei wenigen Ausnahmen Spuren dieses Metalles enthielten. Demnach sind nur für die stark nickelhaltigen Legierungen der Schweiz einheimische Kupfererze verwendet worden. Es wäre sehr interessant, Analysenmaterial von Bronzen des Montlinger Berges, der vom dritten Jahrtausend bis etwa 400 v. Chr. besiedelt war, zum Vergleich mit demjenigen unserer Pfahlbaustücke zur Verfügung zu haben.

Einleitung zur Analyse der Eisenfunde.

Obwohl erst in den letzten Stufen des Bronzezeitalters die für die Kultur der Völker so wichtigen Eigenschaften des Eisens erkannt wurden, wird doch jetzt allgemein angenommen, dass dasselbe schon in den ältesten Kulturepochen einiger Länder bekannt war.

Beck[25]) bestreitet sogar aus metallurgischen Gründen die Vorherrschaft des Kupfers gegenüber dem Eisen. Er weist unter anderem darauf hin, dass man bei der Verhüttung der Eisenerze schon bei einer

---

[24]) *A. Ledebur*, Die Legierungen, 4. Aufl., Berlin 1913, S. 99.
[25]) *Beck*, Geschichte des Eisens, Bd. I, S. 40.

Temperatur von etwa 700° schmiedbare Eisenluppen erhalten konnte, während doch das Einschmelzen von gediegen vorkommendem Kupfer oder seine Gewinnung aus oxydischen Erzen erst bei ungefähr 1100° möglich war. Derartig hohe Temperaturen werden aber die Metallurgen jener fernen Zeiten mit ihrem primitiven Schmelzverfahren in den Anfängen ihrer Kunst nicht erreicht haben.

Auch *Hostmann*, bekannt durch seine Untersuchungen prähistorischer Eisenschlacken, ist ein Gegner des Dreiperiodensystems.[26] Nach diesem wurden zunächst kleine Stückchen gediegen vorkommender Metalle in der Kälte bearbeitet. Darauf lernte man oxydische Eisenerze in glühendem Zustande unter Hämmern behandeln; schliesslich folgte das Einschmelzen der gediegenen Metalle und bald nachher die Verhüttung von Kupfer und Silber aus oxydischen Erzen. Einmal im Besitze solcher Kenntnisse, waren nunmehr die alten Metallkünstler auch befähigt, in zinnreichen Ländern oder in Gegenden, die vom phönizischen Zinnhandel berührt wurden, den Bronzeguss ausführen zu können.

In der Tat folgte im südlichen und westlichen Afrika auf die Steinzeit unmittelbar das Eisen. Auch in Nordeuropa soll das Eisen neben Steinwerkzeugen gebraucht worden sein. Nach *Beck* wurden sogar die nordischen Bronzen mit Stahlwerkzeugen bearbeitet.

In Ägypten ging jedoch, wie wir bereits wissen, der eisenzeitlichen Epoche eine Kupfer- und Bronzezeit voraus. Auch für Vorderasien und Persien, Vorder- und Hinterindien wurde eine bronzezeitliche Stufe festgestellt; trotzdem müssen diese Länder schon in sehr frühen Zeiten das Eisen gekannt haben. Die Eisensorten der Chalyber und der indische Stahl waren den alten Völkern bereits in den ältesten Zeiten bekannt und wurden von ihnen wegen ihrer Güte hochgeschätzt. Auch in China und Japan soll das Eisen erst nach der Bronze aufgetreten sein. Nach glaubhaften Überlieferungen trennten sich die Chinesen später von der Bronze als die Japaner. Letztere gingen vermutlich schon im 4. Jahrhundert v. Chr. zur Zeit der Dolmen zur Eisengewinnung über.

Obwohl die Bronzezeit Sibiriens nach *Hörnes* jünger ist als diejenige Europas und des nahen Morgenlandes, konnte doch in den vorgeschichtlichen Tschudenschürfen kein Eisen nachgewiesen werden. Dagegen wurde in den spätbronzezeitlichen Gräbern der Kaukasusländer, die wegen ihrer Beziehungen mit Assyrien und Babylonien, besonders aber durch ihre Berührungspunkte mit der Kultur der Donauländer so interessant erscheinen, ein sehr frühes Auftreten des

[26] Vergl. *Heierli*, Urgeschichte der Schweiz, S. 319.

Eisens beobachtet. Nach *Montelius* ist man vielleicht dort schon im 12. Jahrhundert v. Chr. zur Anwendung des Eisens geschritten.[27])

Die alten Völker haben demnach, durch die leicht schmelzbare Bronze verwöhnt, in Verkennung der nützlichen Eigenschaften des Eisens sich nur schwer von ihrem Lieblingsmetall trennen können. Nach einer von *H. Rupe*[28]) in einem Vortrage geäusserten Ansicht war das Eisen schon zur Bronzezeit wohl bekannt, ist seine Verhüttung doch verhältnismässig einfacher als die des Kupfers. Sie verlangt eigentlich weniger metallurgische Kenntnisse als jene. Aber während langer Zeit verstanden die alten Schmiede das Eisen nicht zu bearbeiten, sodass es ihnen zunächst wohl eine grosse Enttäuschung bereitete. Das erstere konnte nicht gegossen werden, wie die Bronze, und erwies sich gegen die Atmosphärilien als nicht widerstandsfähig genug, insbesondere gegen die Einwirkung des Seewassers. Erst allmählich im Laufe der Jahrhunderte lernte man das bei niederer Temperatur aus seinen Erzen reduzierte Eisen durch Ausschmieden zu allerhand Gebrauchsgegenständen zu verarbeiten. Nach der Ansicht *Hörnes* musste die Bronze schliesslich derart im Preise steigen, dass man schon aus Metallnot die vernachlässigte Eisendarstellung wieder aufzunehmen oder sich anzueignen gezwungen war, um wenigstens das Eisen zunächst als Nutzmetall zu verwenden.

Einwandsfreie Anhaltspunkte über das erste Auftreten des Eisens konnte auch hier nur Ägypten dem Prähistoriker liefern. Nach den Inschriften und Darstellungen der alten Ägypter war dort das Eisen nach der Schätzung *Becks* etwa um 2000 v. Chr. bekannt. Mit der Gewinnung desselben zwar vertraut, bezogen die alten Ägypter ihr Material zunächst aus Aethiopien, dem ältesten Sitz der Eisengewinnung. Reste alter Eisenbergwerke, mit hochprozentigen Eisenschlacken, besonders auf der Sinaihalbinsel sich vorfindend, zeugen ferner von einer späteren selbständigen Verhüttung von Eisenerzen.

Nach dem Eisenfund des Engländers *Hill*, der beim Wegsprengen einiger Steinfugen aus der Mündung des südlichen Luftkanals der Cheopspyramide im Jahre 1867 gemacht wurde und dem erst kürzlich in einer Pyramide aufgefundenen eisernen Kettchen zu schliessen, könnte die Kenntnis des Eisens bei dem alten Kulturvolk bis in sehr entlegene Zeiten zurückreichen. Auch die Ausgrabung einer eisernen Sichel unter den Füssen einer Sphinx zu Karnak, die in Übereinstimmung mit den auf den grossen Pyramiden von Memphis und Gizeh in stahlgrauer Farbe ausgeführten Darstellungen von

---

[27]) Prähistorische Zeitschrift der Berliner und Deutschen Gesellschaft für Anthrop., Ethnol. u. Urgeschichte, 5, 1913.

[28]) *H. Rupe*. Aus bisher noch Unveröffentlichtem.

Pflug und Sichel die erste Verwendung des Eisens als Nutzmetall bestätigt, würde für eine derartige Annahme sprechen. Doch hat man keine Beweise, dass diese ältesten Eisenfunde wirklich seit der Erbauung der Pyramiden sich an ihren Fundstellen befunden haben. Gegen diese unsichere Zeitbestimmung der fraglichen Gegenstände wendet sich *P. Sarasin* in seiner Abhandlung über ägyptische Prähistorie.[29] Er hält den Pyramidenbau für bronzezeitlich und ist der Ansicht, dass das Eisen des Engländers *Hill*, das nebenbei bemerkt, im britischen Museum aufbewahrt wird, erst nachträglich in die Steinfugen geraten ist.

Nach den Feststellungen Dr. *Sarasins* würde die Eisenzeit Ägyptens also in eine bedeutend spätere Zeitstufe fallen, als *Beck* zum Beispiel anzunehmen geneigt ist. Interessanterweise kommt auch *O. Montelius* bei seinen jüngsten Ausführungen über die erste allgemeine Verwendung des Eisens zu dem Schlusse, dass die eigentliche Eisenzeit in jenem Lande erst mit dem 13. Jahrhundert v. Chr. beginnt.[30])

Durch seine Beziehungen zum Orient lernte Südeuropa das Eisen etwa um dieselbe Zeit kennen. Griechenland erhielt dasselbe wahrscheinlich durch das Eindringen der Dorier; die metallurgischen Fähigkeiten soll es dagegen den Chalybern verdanken. In spätmykenischer Zeit war das neue Metall noch selten und kostbar, wie die wenigen Eisenfunde aus dieser Epoche beweisen. Ist doch Mykenae noch vollkommen bronzezeitlich.

In Italien konnte sich die neue Kultur viel rascher entwickeln. Mittelitalien wurde durch die zur See einwandernden Etrusker sehr schnell eisenzeitlich. Schon gegen Ende seiner proetruskischen Stufe ist das Eisen dort häufig, im Gegensatz zu Oberitalien, das nach *Heierli* das neue Metall erst etwa um 1000 v. Chr. kennen lernte.[31]

Die eisenzeitliche Kultur Oberitaliens wird durch die proetruskische Villanovaperiode und die etruskische Certosastufe charakterisiert, deren typische Formen auch in den Fundstellen der Schweiz nachgewiesen werden konnten.[32])

Die berühmten Eisengruben auf Elba, wo nach Plinius die Erze auch verhüttet wurden, sind von dem alten Metallvolk der Etrusker

[29]) Verhandlungen der Naturforschenden Gesellschaft in Basel, Bd. XXI.

[30]) Prähistorische Zeitschrift der Berliner und Deutschen Gesellschaft für Anthrop., Ethnol. u. Urgeschichte, 5, 1913.

[31]) Nach den Feststellungen von Dr. *Assmann* sollen dagegen die Etrusker durch frühzeitige babylonische Kolonisation zuerst in Nord- und dann in Mittelitalien eingedrungen sein. Vergl. Notiz aus dem Jahresbericht der Schweizerischen Gesellschaft für Urgeschichte, 1913, S. 83.

[32]) *Heierli*, Urgeschichte, S. 311.

schon frühzeitig ausgebeutet worden. Später erfolgte die Verhüttung der Eisenerze längs der Küste und auf Korsika in den bekannten Rennherden.

Ausser den beiden bolognesischen Gruppen Oberitaliens sollen hier noch die Typen der Gräber von Este und Gallosecco erwähnt werden. Es sind prächtige Erzeugnisse der etruskischen Metallkunst, die auch für die chronologische Beurteilung von schweizerischen Eisenfunden wichtig wurden.

Im 10. und 9. Jahrhundert breitete sich das Eisen über Mitteleuropa aus. In der ältesten Hallstattperiode finden wir es als kostbare Einlage in Bronzeschwertgriffen und Armringen,[33] sowie zur Befestigung und Stabilisierung der grossen Bronzeeimer.[34] In Westdeutschland und in der Schweiz wurden derartige Stücke gefunden. Auch eiserne Schmucksachen waren in dieser ersten eisenzeitlichen Epoche nicht selten. Nach *Hörnes* ging man aber in der jüngeren Hallstattzeit wieder zum Bronzeschmuck über, indem man zur Nachahmung etruskischer Formen schritt.[35] Erst in der La Tènezeit findet sich dann eiserner Schmuck wieder vor.

Die von uns untersuchten Hallstatteisen stammen aus der Nekropole selbst, in der das Eisen bereits reichlich vorgefunden wurde. *Von Sacken* nimmt an, dass die aufgefundenen eisernen Schwertklingen und Dolche norisches Fabrikat waren. Dies scheint mir sehr zweifelhaft zu sein, da das Eisen zweifellos aus Etrurien importiert worden war. Lässt sich doch ein etruskischer Einfluss bei manchen Waffen erkennen, der ja bekanntlich bei den Hallstatt-Gefässen, deren Formen mit denjenigen der Funde von Bologna und Cerveri grosse Übereinstimmung aufweisen, besonders hervortrat. Dieser südliche Einfluss auf die Länder nordwärts der Alpen wurde schon in der Einleitung hervorgehoben. Auch die vier auf Grund ihrer geographischen Lage von *Hörnes* unterschiedenen Gruppen der mitteleuropäischen Hallstattzeit wurden von uns schon einleitend beschrieben. Zu der westkeltischen Gruppe, zu der übrigens die Kultur von Hallstatt selbst in naher Beziehung steht, wird nach *Déchelette* ausser Süd- und Westdeutschland neben Ostfrankreich auch die Nordschweiz gerechnet; neuerdings kommt noch Südfrankreich und der westliche Teil der iberischen Halbinsel hinzu. Auf letzterem Gebiete wurden erst in jüngster Zeit wichtige Ausgrabungen durch den spanischen Marquis *de Cerralbo* ausgeführt, unter denen die Nekropole

[33] Ebenda, S. 321.

[34] Siehe *H. Rupe*, Verhandlungen der Naturforschenden Gesellschaft in Basel, Bd. XXI, S. 32.

[35] *Hörnes*, Kultur der Urzeit, III, S. 52. Sammlung Göschen.

von Agilar de Augusta wegen ihrer reichen hallstättischen Kultur hier erwähnt werden soll.[36])

Die jüngere Hallstattzeit der Schweiz stand gänzlich unter dem Einfluss der etruskischen Kultur.[37]) Zahlreiche Gräber aus dieser ersten eisenzeitlichen Epoche sind von den Prähistorikern in der Hochebene sowie im Alpengebiet entdeckt worden. Hügelgräber kommen nach *Heierli* in den Gebirgstälern Graubündens, des Kantons Glarus, St. Gallens und Appenzells nicht vor, dagegen wurden sie in den Kantonen Zürich, Aargau und Solothurn festgestellt. Die Hügelgräber des Mittellandes gehören grösstenteils der letzten Stufe der ersten eisenzeitlichen Periode an. Während in der älteren Hallstattstufe bei den Hügelgräbern noch die Brandbestattung vorherrschte, wurde in den Flachgräbern der Leichenbrand nicht mehr beobachtet. Nach *Viollier* waren die eisenzeitlichen Bewohner der heutigen Schweiz Nomaden, die ihre Gräber an den Verkehrswegen anlegten, während *Tatarinoff* dieses Hallstattvolk auf Grund ihrer hohen Kultur für einen sesshaften Stamm erklärt.

Heierli nimmt an, dass das Eisen zuerst von auswärts bezogen wurde. Sein Vorkommen in einzelnen Pfahlbauten wurde schon in der Einleitung betont. Während nach diesem Forscher die Ansiedlungen, wie Moeriken, Auvernier, Colombier und Cortaillod, in welchen Bronzen mit Eiseneinlagen gefunden wurden, nur bis zum Beginn der Eisenzeit bestanden haben, reichen einige dieser Stationen auf Grund neuerer Forschungen bis in die Hallstattzeit hinein. Besonders Wollishofen ist dafür bekannt geworden.[38])

Als beachtenswerte Fundplätze mögen ferner noch Dörflingen bei Schaffhausen, Daellikon, Eggbühl bei Russikon, Fünfbühl bei Zollikon, Zürich und Lunkhofen, ferner Ins wegen seines Goldschmuckes, erwähnt werden. Niddau wurde durch ein typisches Hallstattschwert mit gegabelten Griffenden bekannt, im Kanton Wallis ist von den hallstättischen Gräbern besonders der Bezirk Conthey wichtig. Die ausgiebigen Funde dieser Stätten finden wir in *Heierlis* Urgeschichte eingehend beschrieben.

In den letzten Jahren sind eine Reihe neuer Gräberfunde aus dieser Zeitstufe hinzugekommen, deren Beschreibung in den interessanten Jahresberichten der schweizerischen prähistorischen Gesellschaft durch ihren Sekretär *Tatarinoff* erfolgte.

---

[36]) Vergl. VI. Jahresbericht der Schweiz. Gesellschaft für Urgeschichte 1913. S. 82.

[37]) *Heierli*, Festgabe zur Eröffnung des Schweiz. Landesmuseums. 1898, S. 77.

[38]) Siehe: *Tatarinoff*, Jahresbericht der Schweiz. Gesellsch. für Urgeschichte, S. 85, Anm. 2.

Zur Erkennung der einzelnen Epochen waren bekanntlich auch die Formen der Fibeln massgebend. Schlangen- und Paukenfibeln mit Fusszier waren für die Hallstattzeit charakteristisch; die Certosafibel, welche aus einem einfachen Bügel mit einer nur auf einer Seite gerollten Spirale besteht, bildet das Kennzeichen für die Übergangszeit der Hallstattkultur zur La Tèneperiode. Auch für diese Zwischenstufe haben wir in der Schweiz Beweise. Ausser an anderen Orten wurde diese typische Form zum Beispiel in Basel, Muttenz, Pratteln, Ütliberg, Münsingen, Spiez bei Ausgrabungen gefunden. Da auch die La Tènefibeln in den einzelnen Perioden von ihren charakteristischen Formen Abweichungen aufweisen, und wir unter unseren Funden eine solche antreffen, mögen ihre typischen Kennzeichen noch kurz beschrieben werden.

Die Spirale der La Tènefibel ist beidseitig, ihre Windungen laufen rechts und links vom Bügel schliesslich in eine Nadel aus, die die Verbindung mit dem Fuss der Nadel herstellt. Bei der Früh-La Tènefibel ist der Bügelfuss mit Nadelrinne noch frei, aber aufgebogen und manchmal mit einem Schlussstück versehen, das öfters mit einem Knopf endigte. Die Mittel-La Tènefibel hat kein freies Schlussstück mehr, nach oben gebogen ist es mit dem Rücken des Bügels lose verbunden. In der späteren La Tènestufe fällt dagegen Bügel und Schlussstück zu einem Ganzen zusammen.

Früh-La Tènegräber sind in der Schweiz selten. Ein grösseres Gräberfeld aus der Früh- und Mittel-La Tènezeit findet sich zum Beispiel in Champigny im Kanton Freiburg. Auf dem Burgberg bei Vilters am Gonzen wurden die drei Fibelformen zusammen vorgefunden.[39]) Hier fand sich auch der für die La Tènekultur so typische Glasschmuck. Aber am wichtigsten erscheint uns hier das Auftreten von Eisenerzstücken und Schlacken, Anzeichen, die auf eine frühzeitige Eisengewinnung schliessen lassen.

In der Tat scheinen die Urbewohner der Schweiz in der La Tèneperiode nicht mehr ausschliesslich fremdes Eisen aus Italien bezogen zu haben. Die überwiegenden Eisenfunde in La Tène selbst, von Gegenständen, die man früher nur aus Bronze herstellen konnte, lassen wenigstens einen grösseren Fortschritt in der Eisentechnik erkennen.

Zunächst hat man noch halbfertige Eisenstücke zwecks späterer Verarbeitung von auswärts bezogen. Nach *Heierli* wurden im Limmatbett in Zürich einzelne Eisenplatten mit Dorn, sogar ein Bündel angefangener Schwerter gefunden. Auch in den Kantonen Solothurn,

[39]) *Heierli*, Urgeschichte, S. 329.

Bern, Waadt, Aargau und Zürich sollen Eisenmassen von Roheisen reichlich vorgekommen sein.

Spuren einer einheimischen Eisenindustrie wurden ausser bei Vilters auch in Wolfiswil, Aargau, an einigen Orten des Kantons Schaffhausen, wo ebenfalls Bohnerz reichlich vorkommt, sicher festgestellt. Besonders aber in dem an La Tènegräbern so reichen Berner Jura konnten die Stätten prähistorischer Eisenschmiede eingehend erforscht werden. Nach den Untersuchungen des Bergrat *Quiquerez*[40] wurden von 73 solcher Schmelzstätten etwa 61 auf Grund ihrer hochprozentigen Eisenschlacken als vorgeschichtlich erkannt.

Zum Schluss unserer Betrachtungen über das erste Auftreten des Eisens in der Schweiz sollen noch die Ansiedlungen von Port und Brugg bei Niddau genannt werden. Hier fanden sich neben zahlreichen Eisenschwertern auch kleine Hufeisen vor. Da letztere auch in dem durch seine etruskischen Urnen berühmten Graechwil vorkamen, nahm *Heierli* an, dass das Hufeisen vielleicht in der Schweiz erfunden wurde. Doch haben sich neuerdings auch unter den schon erwähnten spanischen Funden von Aguilar einige Exemplare befunden, sodass die Iberer wahrscheinlich dieselben zuerst herstellten.[41]

Port nimmt ferner unter den sämtlichen vorgeschichtlichen Fundstellen eine beachtenswerte Ausnahmestellung ein, da es als einzige Spät-La Tènestation der Schweiz bekannt ist. Die eigentliche Kultur der alten Helvetier in der zweiten Eisenzeit war ja die mittlere La Tènestufe. Der berühmte Fundort La Tène gehört zu der klassischen mittleren Periode. Nach den Ansichten von Herrn Dr. *Vouga*, Neuenburg, und Herrn Prof. *Rupe* fällt die dritte La Tèneperiode bereits mit der römischen Zeit zusammen.

Chemische und metallographische Untersuchung prähistorischer Eisenfunde.

Chemische Untersuchungen von prähistorischen Eisenfunden sind im Vergleich zu den zahlreichen Bronzeanalysen bis jetzt sehr wenige ausgeführt worden. Wohl das älteste Eisen, das analysiert wurde, ist das viel umstrittene Fundstück aus der Pyramide des Cheops. Dieses war nach der Analyse von *Tlayht* ein weiches, schmiedbares Eisen mit gebundenem Kohlenstoffgehalt und wenig Nickel.[42]

[40]) Siehe *Beck*, Geschichte des Eisens, Bd. I, S. 614.
[41]) Vergl. Jahresbericht der Schweiz. Gesellschaft für Urgeschichte.
[42]) Vergl. *Beck*, Geschichte des Eisen, Bd. I, S. 86.

H. Braune[43]) untersuchte zwei Eisenfunde aus Castaneda im Misoxertale. Auf Grund des Analysenbefundes wurde angenommen, dass das Material dieser Stücke aus mangan-phosphor- und schwefelfreien Eisenerzen gewonnen wurde. Durch Vergleich mit den bekannten Analysen der Erze von Elba kam der Verfasser unter gleichzeitiger Berücksichtigung der Fundgeschichte (die Gräber wurden in der Nähe des uralten Passweges über die Alpen entdeckt), zu der Annahme, den Ursprung dieses Eisens in Etrurien zu suchen.

Um die metallurgischen Kenntnisse der Etrusker weiter zu erkunden, wurden von *St. Krzyzankiewicz*[44]) mehrere prähistorische Eisenfunde einer chemischen Prüfung unterworfen. Abgesehen von Kohlenstoff sprach dieser auch dem Silicium eine besondere Wichtigkeit im prähistorischen Eisen zu, da ein erhöhter Gehalt dieses Elementes auch ein kohlenstoffärmeres Eisen härter macht. Auch hier wurde festgestellt, dass die meisten Eisen aus phosphor- und schwefelfreien Erzen der Etrusker hergestellt wurden.

Eine Ausnahme machte ein Nagel gallo-römischer Herkunft durch seinen hohen Phosphorgehalt; es konnte deshalb mit ziemlicher Sicherheit angenommen werden, dass dieses Fundstück im Norden der Alpen hergestellt worden war.

Aus diesen Feststellungen lässt sich die Wichtigkeit der Bestimmung von Phosphor und Schwefel im prähistorischen Eisen erkennen. In dieser Abhandlung wird die chemische und metallographische Untersuchung einer Anzahl prähistorischer Eisenfunde beschrieben werden von der für unsere Gegenden ältesten Eisenzeit, der sog. Hallstatt-Zeit an bis zur historischen oder römischen Kulturepoche.

Das vorliegende Analysenmaterial stammt aus den für die eisenzeitliche Periode Mitteleuropas typischen Fundplätzen. Zwei Fragmente von Eisenwaffen aus dem Gräberfelde von Hallstatt verdanken wir der gütigen Vermittlung der Direktion der prähistorischen Abteilung des Wiener naturhistorischen Hofmuseums, während die Funde aus La Tène uns in liebenswürdiger Weise durch Herrn Dr. *Vouga* überlassen wurden. Aus der Epoche von La Tène III stand uns ein Eisen aus Bibracte zur Verfügung. Ferner konnten wir durch freundliches Entgegenkommen Dr. *P. Sarasins* ein prähistorisches japanisches Eisenschwert einer Analyse unterwerfen.

---

[43]) *H. Rupe*, Bericht über die chemische Untersuchung prähistorischer Gräberfunde von Castaneda; Verhandlungen der Naturforschenden Gesellschaft in Basel. Bd. XVIII. I.

[44]) *St. Krzyzankiewicz*, Dissertation, Basel 1909.

Obwohl die meisten Hallstattfunde durch und durch metamorphisiert zu sein pflegen, fanden wir doch glücklicherweise unter der schützenden Haut von Glühspan bei beiden Gegenständen noch einen guten für eine Analyse tauglichen Eisenkern vor. Ebenso bei den anderen Funden.

Die Bestimmung der wichtigsten Fremdelemente des Eisens geschah nach den bekannten Methoden des Eisenhüttenwesens.[45] Letztere sind auf das exakteste ausgearbeitet worden, werden doch an sie wegen des geringen Vorkommens von Kohlenstoff, Phosphor, Silicium und Schwefel und anderer Elemente im Eisen in bezug auf Genauigkeit sehr hohe Anforderungen gestellt.[46])

Die grösste Aufmerksamkeit wandten wir naturgemäss der Kohlenstoffbestimmung zu, beruht doch auf dem Kohlenstoffgehalt die Härte, Schmied- und Giessbarkeit des Eisens. Während bisher der Kohlenstoff im vorgeschichtlichen Eisen nur kolorimetrisch bestimmt wurde, führten wir seine gravimetrische Analyse aus. Auf seine vier Abarten bekanntlich kommt der Kohlenstoff im Eisen frei als Graphit oder als amorphe Temperkohle und gebunden als Karbid- und Härtungskohle vor), konnte dagegen schon wegen Materialmangels nicht eingegangen werden. Wir beschränkten uns daher auf die Ermittlung des Gesamtkohlenstoffes der Eisenfunde.

Dieser wurde durch die unmittelbare Verbrennung des Eisens auf nassem Wege durch die Chromschwefelsäuremethode und darauffolgender Oxydation etwa entweichender Kohlenwasserstoffe schliesslich als Kohlendioxyd zur Wägung gebracht. Eine Methode, die von *Jüptner, Gmelin* sowie durch *Sarnström* ausgearbeitet und schliesslich von *Corlais* verbessert wurde.[47])

In der Regel wurden 3 gr Einwage der entfetteten Späne in einem Corlaiskolben in gesättigter Chromschwefelsäure nach Zusatz von Kupfersulfat aufgelöst. In dem langhalsigen Kolben ist seitlich ein fast bis auf den Boden reichendes Rohr mit kugelförmiger Erweiterung eingeschmolzen, dessen trichterförmige Öffnung durch einen eingeschliffenen Glasstöpsel abgedichtet ist. Innerhalb des Kolbenhalses befindet sich eingeschliffen ein Kühler, während die im Zersetzungskolben entstehenden Gase durch ein am Kolbenhals seitlich angesetztes Glasröhrchen entweichen können. Dieses ist zu-

---

[45]) Siehe *Ledebur,* Leitfaden für Eisenhüttenlaboratorien, 9. Aufl.

[46]) Die dazu nötige Apparatur wurde von Ströhlein & Co., Düsseldorf und Hugershoff, Leipzig bezogen.

[47]) *Lunge,* Chem.-technische Untersuchungsmethoden, Bd. 5.

nächst mit einem mit Chromtrioxyd beschickten Röhrchen verbunden, durch das die Gase in ein mit grobem Kupferoxyd angefülltes Quarzrohr gelangen, das während der Analyse in einem kleinen Ofen zur Rotglut erhitzt wird. Durch hieran angeschlossene, mit conc. Schwefelsäure und Chlorcalcium beschickte Trockenröhren kommt schliesslich das Kohlendioxyd in zwei Classen'schen Natronkalkröhren, die noch mit einer dritten als Sicherheitsrohr dienenden verbunden sind. Durch Wägen der Absorptionsgefässe kann dann der Kohlenstoff berechnet werden. Während der Analyse wird durch den ganzen Apparat mit Hilfe eines Aspirators ein Kohlensäure freier Luftstrom hindurchgesogen.

Von der Genauigkeit und Zuverlässigkeit dieser Methode konnten wir uns durch analysieren von Normalstahlspänen mit bekanntem Kohlenstoffgehalt durch übereinstimmende Resultate überzeugen. Es standen uns Späne mit 0,4% Kohlenstoff der Firma Dujardin & Cie. hierzu zur Verfügung. Wir fanden 0,36% Kohlenstoff darin.

Nach *Ledebur* kann der Zusatz von Kupfersulfat zur Chromschwefelsäure zwecks Verringerung der Bildung von Kohlenwasserstoffen unterbleiben. Das Röhrchen mit Chromtrioxyd, das wegen der sich eventuell bei der Verkupferung des Eisens bildenden schwefligen Säure zwischen Kolben und Kupferoxydrohr eingeschaltet wurde, kann dann bei der Zusammensetzung des Apparates wegfallen. Auch nach diesem Verfahren wurde unter gleichzeitiger Benutzung eines Kaliapparates, von *Ledebur* zur Absorption der Kohlensäure bevorzugt, mit gutem Erfolge bei Kontrollbestimmungen gearbeitet.

Von einigen Gegenständen konnten wegen ihrer Beschaffenheit keine Bohr- oder Drehspäne gewonnen werden. Das mit der Zange oder Schere erhaltene gröbere Material wurde aber nur langsam im Zersetzungskolben angegriffen. Glücklicherweise konnten wir dieses gröbere Analysenmaterial in einem elektrisch geheizten Ofen im Sauerstoffstrom verbrennen.

Nach dieser neuen eleganten Methode wird die Einwage im Porzellanschiffchen in einem im Heraeusofen liegenden Porzellanrohr im Sauerstoffstrom bei einer Temperatur zwischen 1000° und 1150° verbrannt; die Anordnung der übrigen Apparatur bleibt hingegen dieselbe wie bei der vorigen Methode. Die Messung der Temperatur geschieht durch ein Thermoelement nach *le Chatelier* aus Platin-Iridium, dessen Lötstelle zwischen Verbrennungsrohr und der inneren Ofenwand in die Nähe der Lage des Schiffchens geschoben wird. Die

Ablesung der Temperatur erfolgt dann auf einem Zeigergalvanometer nach Siemens und Halske.[48]

Die Bestimmung des Schwefels wurde nach dem Verfahren von *Schulte* ausgeführt. 5—10 gr Einwage wurden in einem Kolben, der zwecks Kondensierung der Wasserdämpfe mit eingeschliffenem Kühler versehen ist, mit conc. Salzsäure behandelt. Letztere wurde aus einem durch Glashahn abstellbaren birnenförmigen Trichter, dessen langes Abschlussrohr durch Glasschliff abgedichtet, durch den Kühler hindurch bis nahe an den Kolbenboden führte, vorsichtig auf die Eisenspäne geträufelt. Der sich entwickelnde Schwefelwasserstoff gelangte nach dem Passieren einer Vorlage mit Wasser, die gegen Ende der Operation ebenso wie der Kolben zum Sieden erhitzt wurde, in eine Cadmiumacetatlösung. Zugleich wurde durch den ganzen Apparat ein durch Kupferchloridlösung gereinigter Kohlensäurestrom geleitet, um die letzten Spuren von Schwefelwasserstoff aus dem Kolben und der Vorlage in die Absorptionsgefässe treiben zu können. Durch Umsetzung des darin gefällten Cadmiumsulfides mit einer entsprechenden Kupfersulfatlösung wurde das schliesslich erhaltene Kupfersulfid abfiltriert, geglüht und gewogen.

Während *Schulte* neuerdings bei Anwendung einer Säure von 1.19 spez. Gewichtes auf den Kohlensäurestrom verzichtet, hielten wir es doch in Anbetracht des geringen Schwefelgehaltes unseres Materials für besser, diese Vorsichtsmassregel gegen Ende der Analyse anzuwenden.

Auch benutzten wir zu dieser Bestimmung einen neuen Apparat von G. Preuss, dessen praktische Konstruktion wir hier erwähnen möchten.[49] Als Kondensiergefäss dient eine mit dem auf einem Erlenmeyerkolben sitzenden Kühler verbundene Pipette: innerhalb derselben befindet sich im oberen Teil eine Kugel mit seitlicher Öffnung. Die Gase gelangen zunächst in diese durch ein bis auf den Boden der Kugel reichendes Röhrchen und treten schliesslich durch die seitliche Öffnung aus der Kugel in die in die Absorptionsflüssigkeit reichende Pipette. Letztere schliesst ein durch einen im Kolben sich eventuell bildenden Minderdruck verursachtes Zurücksteigen der Cadmiumacetatlösung in den Zersetzungskolben aus. Die Analyse wäre in einem solchen Falle nicht verloren, da ja die Absorptionslösung nur in den unteren Raum der Pipette gelangen kann.

[48]) Herr Dr. Diethelm war so freundlich uns den Apparat zur Verfügung zu stellen.

[49]) Zeitschrift für angewandte Chemie 1910. Heft 42.

In einigen Fällen konnten nur Spuren von Schwefel beobachtet werden. Hier leistete uns das kolorimetrische Verfahren von *Eggert*[50] gute Dienste.

Ein an einem Silberdraht hängendes kleines Silberblech, mit 25% Kupfer legiert, wurde eine bestimmte Zeit in einem zylinderförmigen Glasgefäss der Einwirkung von Schwefelwasserstoff ausgesetzt. Letzterer wurde durch Auflösen einer kleinen Einwage in einer Schwefelsäure von vorgeschriebener Konzentration in dem verschlossenen Gefäss entwickelt. Nach der auf dem Silberstreifen entstandenen Anlauffarbe konnte dann mit Hilfe einer Vergleichsskala der Schwefelgehalt beurteilt werden.

Kann auch dieses Verfahren auf grosse Genauigkeit keinen Anspruch erheben, so wurden wir doch durch das Ausbleiben einer Anlauffarbe (eine lichtgelbe Farbe soll schon einem Gehalt an Schwefel von 0,01% entsprechen) über den minimalen Schwefelgehalt einiger Eisen orientiert. Auch die Einwage für die gewichtsanalytische Bestimmung konnte nach dieser Vorprüfung richtiger getroffen werden, da diese bei nur spurenhaftem Auftreten von Schwefel von vornherein grösser gewählt werden konnte.

Silicium wurde nach dem Abdampfverfahren ermittelt. Etwa 5 gr Späne wurden in conc. Salpetersäure vorsichtig gelöst, und die Lösung dann unter beständigem Umrühren zur Trockne verdampft. Um das Ferrinitrat in Oxyd überzuführen, wurde der Rückstand sodann geglüht, wodurch auch zugleich die durch Oxydation von Kohlenwasserstoffen entstandenen organischen Substanzen zerstört und eine Entwässerung der Kieselsäure erreicht wurde. Der nunmehr aus Eisenoxyd und Eisenphosphat bestehende Rückstand wurde nach dem Erkalten mit Salzsäure behandelt, in der Siedehitze gelöst und abermals zur Trockne eingedampft. Nachdem die erkaltete Masse mit Salzsäure angefeuchtet worden war, konnte schliesslich aus der durch Zusatz von Wasser erhaltenen Lösung die Kieselsäure abfiltriert und nass im Platintiegel verbrannt werden.

Die durch geringe Mengen von Eisenoxyd verunreinigte gewogene Kieselsäure wurde nach Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure mit Flussäure weggedampft, dann wurde nach kräftigem Glühen zurückgewogen.

Aus dem Filtrat der Kieselsäure wurde der Phosphor nach dem Eindampfen und Lösen des erhaltenen Rückstandes in Salpetersäure nach der Molydatmethode bestimmt. Wurde die Ermittlung des

[50] S. *Ledebur*, Leitfaden für Eisenhüttenlaboratorien. 9. Aufl. S. 123.

Phosphors in einer gesonderten Probe vorgenommen, so konnte das Eindampfen der Lösung mit nachfolgender Erhitzung des Rückstandes umgangen werden. In diesem Falle wurde durch Kochen der ursprünglichen Lösung mit verdünnter Kaliumpermanganatlösung eine rasche vollständige Oxydation des Phosphors zu Phosphorsäure erzielt. Das hierbei sich abscheidende Mangansuperoxyd musste durch Anwendung eines Reduktionsmittels, zum Beispiel durch eine Kaliumoxalatlösung vor der endgültigen Fällung des Phosphors wieder gelöst werden. Der nunmehr erhaltene Ammoniumphosphatniederschlag wurde nach *Wolf* im Goochtiegel unter Beobachtung der vorgeschriebenen Bedingungen als Phosphormolybdänsäureanhydrit gewogen.

Beschreibung der Funde.

I. 100 mm langes Bruchstück eines Schwertes. Einschneidig, mit stumpfer, abgerundeter Spitze. Klinge 35 mm breit und 6 mm dick. Gewicht 73 gr. Fundort: Hallstatt. (Hofmuseum Wien.)

II. Kleinere stark verbogene, mit Rostschicht überzogene Speerspitze ohne Blatt. Schaft vierkantig, innen hohl mit einem kleinen Loch im Kern endigend. Länge 83 mm. Gewicht 26 gr. Fundort: Hallstatt. (Hofmuseum Wien.)

III. Lanzenspitze mit hoher Mittelrippe und teilweise erhaltenem Blatt (Lorbeerblatt-Form). Die Länge des Stückes betrug $18^1/_2$ cm, die Wandstärke des runden Schaftes, in dem sich nach fachmännischem Urteil noch Reste von Eschenholz befanden, etwa 5 mm. Gewicht der Waffe etwa 100 gr. Museumsnummer: 325. Fundort: La Tène. (Museum Neuchâtel.)

IV. Fibel. Die ziemlich angegriffene Nadel war gegen 70 mm lang. Schlussstück mit Nadelrinne fehlten, dagegen liess das um den Bügel gewundene, noch erhaltene, aufwärts gebogene Bruchstück und die beidseitigen Windungen der Spirale die typische Form der Mittel-La Tènefibel erkennen. Die Dicke des Eisendrahtes betrug im Durchschnitt 5 mm, an der Spirale, die in vier Wicklungen rechts und links vom Bügel aufgerollt war, etwa 4 mm. Der vordere Teil der federnden Nadel war abgebrochen. Fundort: La Tène. (Museum Basel.)

V. Gut erhaltener Ring aus sehr weichem Eisen. Durchmesser des Eisens: 8,2 mm. Der äussere Radius wies 50,8 mm auf. Gewicht 52,3 gr. Fundort: La Tène. (Museum Neuchâtel.)

VI. Ebenfalls ein Ring. Der äussere Durchmesser des sehr wenig angegriffenen Stückes war 9,6 cm, der Querschnitt gegen 9 mm breit. Fundort: La Tène. (Museum Neuchâtel.)

VII. Kleinerer Ring von etwa $3^1/_2$– 5 mm Dicke. Äusserer Durchmesser des ganzen Fundes 42 mm. Stärke des Ringes nicht überall gleichmässig. Ebenfalls aus La Tène. (Museum Neuchâtel.)

VIII. Fragmente einer Gürtelschnalle. Mâle de ceinturon. Das stark verrostete Fundstück fiel beim reinigen teilweise auseinander. Auf 1—$1^1/_2$ mm starken Blechstücken, deren Ränder auf der Rückseite umgebogen waren, sass eine etwas stärkere Öse. Die schwer biegbaren Eisenbleche liefen zu beiden Seiten derselben zu einer Spitze aus. Das ganze Stück war etwa 100 mm lang und 42 mm breit. Ein 23 gr wiegender Blechstreifen konnte noch zur Analyse verwendet werden. Fundort: La Tène. (Museum Neuchâtel.)

IX. Vierkantiges, spitz verlaufendes Werkzeugstück, ohne Kopf, aus sehr gutem, hartem Material. Das Eisen war unganz, da beim Abdrehen der Späne mehrere hohle Stellen beobachtet wurden. Fundort: La Tène. (Museum Neuchâtel.)

X. Eisenbarren aus Bibracte. La Tène III. Schwach gebogenes, 210 mm langes, 12—15 mm breites, vierkantiges Eisenstück mit etwas verjüngten Enden. Gewicht 130 gr.[51])

XI. Gut erhaltenes, einschneidiges Schwert mit geradem Rücken und Dorn. Spitze schräg abgebrochen. Der Rücken der Klinge war 8—6 mm breit, ihre Breitseite betrug an der Spitze 16 mm, in der Mitte 17 mm, am Knauf 30 mm. Länge 580 mm. Die geradlinig verlaufende Schneide hatte ungefähr eine Dicke von 1 mm. Beim Abdrehen des Analysenmaterials erwies sich letzteres als sehr zähe. Die äussere Schicht liess sich mit der Metallsäge nur schwer durchschneiden, dagegen war der innere Eisenkern weich. Fundort: Japan. (Basler Museum.)

[51]) Wir verdanken dieses interessante Fundstück der Freundlichkeit des bekannten französischen Prähistorikers *J. Déchelette* in Roanne, gefallen als Hauptmann der französischen Territorialarmee vor dem Feinde am 14. Oktober 1914.

Die Analysen ergaben folgende Resultate:

Analyse Nr.	Gegenstand	% C	% S	% P	% Si
1	Hallstattschwert .	0,17 0,18	0,0075	0,01	0,04
2	Hallstattspeerspitze .	0,63	Spuren	0,045	0,046
3	Latène-Lanzenspitze .	0,532 0,105 0,263	0,019	0,05	0,255
4	Mittel-Latènefibel . .	0,17 0,12	0,006	0,012	0,08
5	Ring	0,22 0,20	0,031	0,122	0,056
6	Ring	0,37 0,40	0,019	0,008	0,079
7	Kleinerer Ring. . .	0,51 0,48	Spuren	0,021	0,34
8	Gürtelschnalle . . .	0,54 0,38	Spuren	0,067	0,03
9	Werkzeugstück . .	0,80 0,89 0,91	0,0103	0,01	0,25
10	Bibracteeisen . .	0,08 0,06	Spuren	0,092	0,095
11	Japanisches Schwert .	0,32 0,41	Spuren	0,023	0,071

Die von uns analysierten Eisenfunde unterscheiden sich von den durch *H. Braune* und *St. Krzyzankiewicz* untersuchten Objekten in vielen Fällen durch ihren geringen Schwefel- und Phosphorgehalt. Sie scheinen daher aus einem besseren Material geschmiedet worden zu sein. Auch die gut übereinstimmenden Kohlenstoffbestimmungen berechtigen uns zu dieser Annahme.

Um einen besseren Einblick in das bereits bekannte Analysenmaterial zu gewinnen, mögen zunächst die interessanten Resultate der von *H. Braune* und *St. Krzyzankiewicz* ausgeführten Untersuchungen von Hallstatt- und La Tène-Eisen angeführt werden.

Analyse Nr.	Gegenstand	% C	% S	% P	% Si
1	Eisenstäbchen aus Castaneda .	0,14 0,28	0,012	0,057	0,08
2	Sichel aus Giubiasco	0,150 0,446 0,724	0,0090	0,149	0,033
3	Fragment einer Sichel . . .	0,183 0,198 0,206	nicht bestimmt	0,038	0,038
4	Blechstücke einer Ciste . . .	0,156 0,140 0,166	0,018	0,015	0,042
5	Henkelring einer Ciste . . .	0 149 0,224 0,349	0,005	0,022	0,065
6	Bruchstück eines Armringes aus Tiefenau	0,060 0,063 0,066	0,011	0,117	0,021
7	Draht aus Cerinasca, etruskisches Grab	nicht bestimmt	0,094	0,037	0,168
8	Nagel aus einer gallo-römischen Fundschicht	0,070 0,137 0,369	0,014	0,300	0,031
9	Nagel aus Tiefenau	0,119 0,331 0,550	0,013	0,157	0,037

Unter diesen Analysen finden sich nun einige Stücke mit auffallend hohem Phosphor- und Schwefelgehalt. Diese Tatsache veranlasste *H. Rupe* zu der Annahme, dass das Material dieser Funde von den Urbewohnern der heutigen Schweiz aus einheimischen Eisenerzen gewonnen wurde. Er betrachtet diese Eisen als Produkte einer jüngeren eisenzeitlichen Stufe, im Gegensatz zu den phosphor- und schwefelarmen Stücken, die in einer älteren Zeit aus dem Süden importiert wurden.[52] Dort bezogen die Etrusker ihre Eisenerze ja aus

[52] *H. Rupe,* Verhandlungen der Naturforschenden Gesellschaft in Basel, Bd. XXI.

den berühmten Minen der Insel Elba, wo der Roteisenstein als schön kristallisierter phosphor- und schwefelfreier Eisenglanz schon im grauen Altertum abgebaut wurde.

Da nach *H. Braune* das wegen seiner Reinheit so bevorzugte schwedische Holzkohlenroheisen, das bekanntlich aus den phosphorfreien Magneteisensteinerzen von Dannemara gewonnen wird, im Holzkohlenhochofen 0,01—0,02% Phosphor aufnimmt, ist es gewiss nicht befremdend, wenn wir in den Produkten der alten Etrusker, die doch sicherlich in Anbetracht ihres primitiven Schmelzprozesses einen bedeutend grösseren Kohlenbedarf benötigten, den Phosphor in geringen Mengen nachweisen können.

Dasselbe gilt auch vom Schwefel, der bei den damaligen niedrigen Temperaturen nur zum Teil in die Schlacken übergehen konnte. Auf Grund dieser Erwägungen wurden die auf der zweiten Tabelle aufgeführten Eisen Nr. 1, 6, 7 und 8 als einheimische Erzeugnisse der jüngeren Eisenzeit erklärt. Die Herkunft des Eisens der Analyse Nr. 5 konnte nicht sicher beurteilt werden, dagegen liessen die Analysen der Funde Nr. 2, 3, 4 und 9 ein sehr reines Eisen erkennen, das sicher aus toskanischen Erzen erhalten wurde.

Versuchen wir nunmehr den Ursprung des Analysenmaterials festzustellen, so kommen wir unter gleichzeitiger Berücksichtigung der Fundgeschichte dieser Eisenproben zu folgenden Schlussfolgerungen:

1. Das *Hallstattschwert* wurde aus sehr kohlenstoffarmen und daher sehr weichem Eisen geschmiedet. Da auch sein Phosphor- und Schwefelgehalt sehr gering ist, wurde es sicher aus Etrurien eingeführt, wenn nicht die steiermärkischen Eisengruben schon damals abgebaut wurden. Da das dort gewonnene Eisen ebenfalls sehr rein ist, könnte in diesem Falle das Eisen aus Noricum stammen.[53])

2. Auch die *Hallstattspeerspitze* besteht aus ganz vorzüglichem Material. Nach dem sehr hohen Kohlenstoffgehalt zu urteilen liegt hier unbedingt ein Stahl vor, entstanden durch häufiges Ausglühen im Kohlenfeuer und Aushämmern, wobei das Eisen allmählich Kohlenstoff aufnahm. Der etwas höhere Phosphorgehalt darf nicht befremden, da dies Element bei der nachträglichen Kohlung des Stückes sich anreicherte. Da das Silicium in der gleichen Menge wie in Nr. 1 auftritt, ging der Stahl gewiss aus demselben Materiale hervor.

[53]) Ganz unmöglich ist das nicht. *Beck* (Geschichte des Eisens I. 559) meint, dass das Alter der Eisenwerke in Noricum über die Zeit der Römerherrschaft hinausgehen dürfte. Norisches Eisen war längst berühmt, ehe die Römer die Provinz in Besitz nahmen.

3. Interessanten Aufschluss über die *La Tène-Lanzenspitze* erbrachte hier die Kohlenstoffanalyse. Nach dieser hat anscheinend der prähistorische Schmied versucht, das Eisen nachträglich in Stahl überzuführen. Während der innere Kern[54]) nämlich nur 0,1 % C enthielt, war der mittlere Teil der Waffe bereits kohlenstoffreicher. An der Spitze aber war der Kohlenstoff beinahe bis zu der im weichen Stahl vorhandenen Menge angereichert. Demnach scheint die Spitze zwecks späterer Härtung nachträglich unter Holzkohle geglüht worden zu sein.

Durch seinen höheren Schwefel- und reichlichen Phosphorgehalt weicht das Material beträchtlich von den beiden Hallstatteisen ab, ebenso durch das reichlich vorkommende Silicium. Es handelt sich in diesem Falle wohl um ein einheimisches Produkt.

4. Ganz andere Verhältnisse treffen wir bei der *La Tène-Fibel* an. Mit Ausnahme des Siliciums gleicht ihr reines Eisen in der Zusammensetzung ganz dem Material des Hallstattschwertes. Sie wurde demnach vermutlich aus etruskischem Eisendraht geformt, und ist vielleicht das Werk eines Metallkünstlers des Südens.

5. Der Analysenbefund dieser Probe eines Ringes aus La Tène weicht durch den hohen Phosphorgehalt von den bisher erhaltenen Resultaten wesentlich ab. Daher konnte trotz des sehr weichen Materials der bereits oben beschriebene grosse Riss im inneren Eisenkern entstehen. Der Ring wurde also aus einem kaltbrüchigen Eisen geformt. Merkwürdigerweise war die Schweissstelle, die den Ring zu einem Ganzen verband, nicht aufzufinden. Das Eisen stammt sicher aus den Erzlagern nordwärts der Alpen.

6. Ebenfalls ein so vorzüglich zusammengeschmiedeter *Ring*. Nach dem höheren Kohlenstoffgehalt handelt es sich aber um ein zäheres Stück, das auch bedeutend weniger Phosphor enthält. Ebenso spricht der relativ niedrige Schwefelgehalt für ein ausgezeichnetes Schmiedeeisen. Sicher kein inländisches Material.

7. Das gleiche gilt für den *kleinen Ring*, der im Gegensatz zu den beiden anderen offen war. Abgesehen von dem hohen Siliciumgehalt wurde nach dem nur spurenhaften Auftreten des Schwefels und verhältnismässig geringem Phosphorgehalt ein sehr vorzügliches Eisen für die Herstellung des sehr gefälligen Stückes bevorzugt. Es macht fast den Eindruck, als ob absichtlich ein etwas zäheres Material gewählt wurde. Könnte es sich doch nach dem höheren Kohlenstoffgehalt hier bereits um einen weichen importierten Stahl handeln.

[54]) Der innere Kern konnte vom Schaft aus für die Analyse angebohrt werden.

8. *Gürtelschnalle.* Sie zeichnet sich durch ihren niedrigen Siliciumgehalt aus. Da auch von Schwefel nur Spuren gefunden wurden, wäre ihr Material sehr rein, wenn nicht der höhere Phosphorgehalt nachgewiesen worden wäre. Der höhere Kohlenstoffgehalt scheint die Härte der Blechteile sehr begünstigt zu haben. Auch dieses Stück werden die La Tène-Schmiede selbst angefertigt haben aus im eigenen Lande gefundenen Erzen.

9. Ein *Werkzeugstück.* Zweiffellos Stahl, dessen Güte noch durch den niedrigen Phosphorgehalt erhöht wird. Schwefel und Silicium kommen in denselben Mengen wie in Nr. 3 vor. Ein so vorzügliches Produkt konnte man in La Tène wahrscheinlich noch nicht aus eigenen Erzen erhalten. Also wohl Importware.

10. Das Eisenstück aus Bibracte ist ein ausserordentlich reines, sehr weiches Eisen, das schon seiner Fundgeschichte nach eine Ausnahmestellung einnimmt. Trotzdem unterscheidet es sich durch hohen Phosphor- und Siliciumgehalt bedeutend von dem reinen etruskischen Eisenfunde Nr. 1. Das reichliche Auftreten der beiden Elemente beruht wohl darauf, dass der Barren nur oberflächlich überschmiedet wurde. Seiner Bestimmung nach sollte er gewiss noch zu Schmiedearbeiten Verwendung finden. Wir kommen hier in eine Zeit, in welcher schon sicher nordwärts der Alpen eine blühende Eisenindustrie vorhanden war.

11. *Japanisches Schwert.* Auch die Japaner verarbeiteten schon in prähistorischen Zeiten vorzügliche Eisensorten. Der Analysenbefund des Schwertes beweist dies. Merkwürdigerweise scheint das Stück trotz des niedrigen Kohlenstoffgehaltes gehärtet zu sein. Über seine mutmassliche Herstellung soll im metallographischen Teil unserer Arbeit ebenfalls berichtet werden, in seiner Zusammensetzung steht es unserm La Tène-Eisen nahe.

Metallographischer Teil.

Lieferten auch die bisher ausgeführten Untersuchungen wichtige Anhaltspunkte für die chemische und archäologische Beurteilung der von uns beschriebenen vorgeschichtlichen Funde, so konnten doch die angewandten Methoden keinen genügenden Aufschluss über die Beschaffenheit ihres Materials und dessen Herstellungsweise geben. Und gerade die Erforschung der *Technik* der alten Metallkünstler erschien uns als der wichtigste Teil dieser Untersuchung.

Vor allem musste noch das eigenartige Auftreten des Kohlenstoffes im prähistorischen Eisen näher untersucht werden. Während

bei den meisten Eisenfunden in Anbetracht ihres reinen weichen Materials ein weit geringerer Kohlenstoffgehalt erwartet wurde, als tatsächlich die Analyse ergeben hatte, konnte bei einigen härteren, kohlenstoffreicheren Proben wie beim modernen Eisen ein stahlähnlicher Charakter angenommen werden. Letztere Erscheinung war aber wegen des hohen Alters der Funde unter Berücksichtigung ihrer primitiven Darstellungsweise nicht erwartet worden.

Derartige Feststellungen konnten nur mit Hilfe der Metallographie durchgeführt werden. Auch *St. Krzyzankiewicz* brachte in seiner Arbeit einige in siebenfacher Vergrösserung ausgeführte Photogramme, die die ungleichmässige Zusammensetzung der von ihm untersuchten Eisen erkennen liessen. Aber während damals die Metallographie sich noch in ihrer ersten Entwicklungsstufe befand, ist heute die neue Wissenschaft infolge ihrer hohen Entfaltung auf metallurgischem Gebiete von der grössten Bedeutung geworden. Besonders ihre mikroskopischen Prüfungsmethoden von erstarrten Legierungen sind derartig verbessert worden, dass wir nunmehr grossartige Aufschlüsse über das Kleingefüge von Eisenkohlenstoff- und Kupferlegierungen besitzen. Da jetzt die Metallurgie ohne ein gleichzeitiges metallographisches Studium ihrer Legierungen, zu denen wir ja auch das technische Eisen rechnen müssen, da es ja den Kohlenstoff aufzulösen vermag, nicht mehr denkbar ist, wird es gewiss angebracht sein, zunächst einen kurzen Überblick über ihre Entwicklung zu bringen.

Den ersten Versuch, die physikalischen Umwandlungen und Strukturänderungen, die das Eisen bei seiner Behandlung erfährt, zu ergründen, machte schon 1863 *Sorby*; doch erlangten seine Arbeiten keine besondere Würdigung. Erst als 1878 *Martens* unabhängig von Sorby's Arbeiten seine Untersuchungen veröffentlichte, wurden die Gelehrten auf die Metallographie aufmerksam, berührte sie doch die Gebiete der Physik, Kristallographie und Chemie. Um die Vervollkommnung der thermischen Analyse, welche die Messung der hohen Schmelztemperaturen von Metallen und Legierungen ermöglicht, erwarben sich *Le Chatelier* und *Roozebom* hohe Verdienste. Letztere stellten ferner auf Grund der Löslichkeitskurven der Salzhydrate für die Legierungen ein Zustandsdiagramm auf, aus dem man deren Entstehungsgeschichte, sowie ihren fertigen Aufbau bei gewöhnlicher Temperatur entnehmen kann.

Neben *Le Chatelier*, dem wir ausser den wichtigsten Methoden der thermischen Analyse noch die mikroskopische Ausrüstung der Metallographie verdanken, widmeten sich dieser neuen Forschung der Franzose *Osmond*, die Engländer *Robert-Austin* und *Stead*. Von den

deutschen Forschern besitzen wir die metallographischen Lehrbücher von *Ruer, Guertler, Tamann* und *Behrens*.

Bevor wir jedoch zu diesen Prüfungen übergehen, sollen noch kurz die wichtigsten physikalischen und chemischen Eigenschaften des Eisens berührt werden. Das Eisen hat bekanntlich im geschmolzenen Zustande die Fähigkeit, einen Teil des Kohlenstoffes, der zur Verhüttung der Erze notwendig war, aufzunehmen, wodurch es erst die für die technische Verwendung so nützlichen Eigenschaften erhält. Auch bei geringen Gewichtsmengen desselben kann sich die Sphäre dieses wichtigsten Fremdelementes im Eisen ausserordentlich erweitern. Ein Eisen mit 0,05 — 0,5% Kohlenstoffgehalt zeichnet sich durch Weichheit und Schweissbarkeit aus. Einen erhöhten Kohlenstoffgehalt von 0,6 — 1,5% weist der Stahl auf, dessen Härte bekanntlich durch Abschrecken bedeutend gesteigert werden kann.

Bis mit etwa 1,5% Kohlenstoff kann das Eisen bei Temperaturen bis gegen 1000°, wobei es sich nur im teigigen Zustande befindet, geschmiedet werden. Aber ein hoher Phosphor-, Schwefel- und Siliciumgehalt beeinträchtigen die Schmiedbarkeit des Eisens. Denn Schwefel und ebenso der Sauerstoff macht es in glühendem Zustande rotbrüchig, während Phosphor den Kaltbruch des Eisens vurursacht. Ein ähnlicher schädlicher Einfluss tritt auch bei der Bearbeitung des Eisens unterhalb 350° ein, da zwischen 250° und 350° ein Blaubruch entstehen kann. Je kohlenstoffärmer und reiner nun ein Eisen ist, desto grösser ist seine Schweissbarkeit; letztere wird jedoch schon durch eine geringe Menge von Schwefel wieder aufgehoben.

In der neueren Zeit zieht man keine scharfe Grenze mehr zwischen Schmiedeisen und Stahl, so dass auch kohlenstoffärmere Eisen unter letzterer Bezeichnung im Handel sind.

Ob man schon im Altertum in bewusster Weise den Stahl herzustellen verstand, wird noch sehr bezweifelt. Wahrscheinlich verdankten die in jenen Zeiten so berühmten chalybischen, lydischen und indischen Eisensorten ihre hervorragende Qualität von vornherein den vorzüglichen Eisenerzen, aus denen sie verhüttet worden waren. Wir sind der Ansicht, dass die vorgeschichtlichen Schmelzer jedenfalls nur Schmiedeeisen darstellen konnten. Zur Verhüttung des Eisens stand nur Holzkohle zur Verfügung, ein Verfahren, das bis zum Mittelalter allgemein üblich war und noch heute im waldreichen Schweden in Anwendung kommt.

Durch die in Ägypten, Nubien und Ostsudan ausgeführten Forschungsreisen von *Russegger* hat man über die älteste Art der Eisendarstellung Aufklärung erhalten können.[55] Wurde doch dabei

[55]) *Beck*, Geschichte des Eisens Bd. I. S. 98.

festgestellt, dass im nördlichen Kordafan die Verhüttung des dort reichlich vorkommenden und leichtflüssigen Raseneisensteins noch in derselben primitiven Weise erfolgt, wie sie von den alten Ägyptern auf ihren Denkmälern geschildert wird.

In Kordafan wurden in kugelförmigen Sandlöchern unter Anwendung eines Blasebalges mit Holzkohle vermengte kleine Eisenerzstückchen unter einem Haufen von Holzkohlen zu einem zusammengebackenen Erzkuchen und Schlackenstücken verarbeitet. Von letzteren wurden die reduziertes Eisen enthaltenden porösen Exemplare zusammen mit den Erzstücken in derselben Grube nochmals verhüttet, bis man eine graupige weisse Eisenmasse erhalten hatte. Diese wurde zerschlagen und die von der Schlacke befreiten Eisenstücke als brauchbares Eisen verwendet.

In ähnlicher Weise werden wohl auch die nördlich des Taurus wohnenden Chalyber, Moscher und Tiberaner ihr Eisen hergestellt haben, das an die Assyrer abgeliefert, bekanntlich von deren Königen in grossen Magazinen aufgestapelt wurde. Durch die wichtigen Ausgrabungen von *Victor Place* wurde in Khossabad ein derartiges ungeheueres Depot von Roheisenluppen aufgedeckt. Obwohl diese Eisenmasseln nach einer Untersuchung weiches schmiedbares Eisen waren, haben die Assyrer nach der Ansicht *Becks* auch den Stahl gekannt. Denn nur mit Stahlwerkzeugen konnte dieses Volk seine Skulpturen und Inschriften in den harten Basalt vom Mons Maius einmeisseln, den sie neben den leicht zu bearbeitenden Abarten für ihre Denkmäler bevorzugten.[56]) Auch in Europa werden auf ähnlichen primitiven Herdfeuern die Eisenerze verhüttet worden sein. Auf Elba selbst wurden die Eisenerze nach *Diodor* nur zu Rohluppen verarbeitet, dagegen fand man Spuren von etruskischen Schmelzstätten in Popolonia und Gherodessa. Reste solcher prähistorischer Schmelzöfen hat man auch in den Gebieten der norischen Provinz, besonders aber in der Schweiz im Berner Jura gefunden. Dabei ist noch nicht aufgeklärt, ob in frühester Zeit auch schon durch Gebläse die Wirkung des natürlichen Luftzuges in den Öfen gesteigert werden konnte. In den durch den Berner Bergrat *Quiquerez* beschriebenen vorgeschichtlichen Herdöfen des Berner Juras wurden die Bohnerze jedenfalls nach der Art der Rennherde bei natürlichem Luftzug verhüttet. In die mit plastischem Ton ausgestrichenen Öfen führte bis zum Boden des Herdes von aussen ein nach innen verjüngter Kanal, während der Hohlraum des Ofens vom Boden schräg aufwärts steigend in einen etwa 2.5 m langen Schlot auslief. Die ganze aus 30 bis 40 cm starken Tonwänden bestehende Anlage wurde durch Steine gestützt

[56]) Vergl. *Beck*, Geschichte des Eisens, Bd. I. S. 141.

und erhielt noch durch darüber geworfenes Erdreich einen sicheren Halt.[57]

Die durch diesen direkten Prozess gewonnenen Eisenluppen mussten mit grosser Mühe und Ausdauer dichtgehämmert und gereinigt werden, bevor sie für Schmiedearbeiten Verwendung finden konnten. Immerhin müssen die alten Eisenleute ein gutes brauchbares Schweiss- und Schmiedeeisen schliesslich erhalten haben, das dem durch den in waldreichen Gegenden noch angewandten Frischprozess gewonnenen modernen Produkte an Güte nicht viel nachkam.

Dieser moderne Frischprozess konnte sich erst entwickeln, als man dazu überging, die im Schachtofen erhaltenen Luppen zerkleinert nochmals unter Windzufuhr einem Feuer auszusetzen, um eine Entkohlung des Eisens zu erreichen. Auf die indirekte Darstellung des Schmiedeisens folgte dann im Mittelalter die Umwandlung desselben in Stahl.

Da sowohl im modernen Frisch- als auch im vorgeschichtlichen Schmiedeeisenprozess das Metall nur in einem teigigen Zustande erhalten wurde, ist dem Kohlenstoff keine Möglichkeit gegeben, sich vollständig im Eisen aufzulösen. Die kohlenstoffreicheren Partien durchziehen das Schmiedeeisen, besonders nach der Verarbeitung, bandförmig, ganz im Gegensatz zum modernen Gusseisen, das ja den Kohlenstoff vollständig aufnehmen kann.

Gusseisen konnte erst im 15. Jahrhundert rationell hergestellt werden, als man in den bereits sehr hohen Stücköfen auch mit Holzkohle derartig hohe Temperaturen zu erreichen vermochte, dass alles Roheisen verflüssigt wurde. In diesem Zustande des Eisens werden seine Fremdelemente gleichmässig verteilt. Nur Phosphor und Schwefel haben das Bestreben, sich bei dem in den Coquillen erfolgenden Abkühlen des Eisens in dessen Kernzone anzureichern. Sie bilden die für das Flusseisen so typischen Seigerungsstellen.

Durch geeignete Ätzung von Eisenproben kann schon mit blossem Auge das verschiedenartige Gefüge dieser beiden Eisensorten erkannt werden, wodurch es möglich ist, die Beschaffenheit eines Eisens und die Art seiner Herstellung sicher zu erkennen. Während wir so beim Schmiedeeisen die einzelnen Schweisslinien, die es als kohlenstoffreichere Stellen bandförmig durchziehen, wahrnehmen, treffen wir im Schweissstahl mehr ein eigentümlich flammendes schwarzes Gefüge an, wie es sich als wellenförmige Struktur auf den berühmten Damaszenerklingen vorfindet. Im Flusseisen dagegen werden wir die Seigerungserscheinungen als dunkle runde Partien antreffen.

---

[57]) *Heierli*, Urgeschichte S. 323; *H. Bope*, Aus der Urgeschichte des Eisens.

Doch nicht nur über die Herstellungsweise und die Materialverschiebungen des Eisens kann uns eine metallographische Untersuchung Aufschluss geben, ihre mikroskopischen Methoden gestatten auch den Gefügebau des Eisens zu erkennen. Dessen Strukturelemente sollen daher zunächst kurz beschrieben werden.

Der *Ferrit* ist der weiche Hauptbestandteil des kohlenstoffarmen reinen Eisens. Er tritt nach der Ätzung in Polyedern auf, die dadurch entstehen, dass seine Körner sich gegenseitig in ihrem Wachstum beengen.

Cementit ist die chemische Verbindung des Eisens mit dem Kohlenstoff von der Formel Fe_3C. Es ist der härteste Bestandteil im Eisen, wird daher durch Ätzmittel nicht angegriffen. Ist der Kohlenstoffgehalt bedeutend höher, so tritt bei gleichzeitiger Anreicherung von Silicium eine teilweise Abscheidung des Kohlenstoffes als Graphit oder Temperkohle auf. Dieser Fall ereignet sich im grauen Roheisen und Gusseisen, während im weissen Roheisen im Cementit Perlit vorhanden ist.

Auch die *Perlitkristalle* sind härter als der Ferrit. Sie weisen nach der Ätzung einen braunen oft perlmutterähnlichen Glanz auf. Als eutektoidische Mischung von Cementit und Perlit treten sie in langsam abgekühlten kohlenstoffreicheren Eisensorten auf. Während der Perlit in derartig abgekühlten Stahlsorten in Lamellen sich vorfindet, erscheint er nach langem Anlassen gekörnt von Ferritflächen eingeschlossen.

Wird die durch langsame Abkühlung bedingte regelmässige Lagerung der Perlitkristalle gestört, zum Beispiel durch das Ablöschen des auf Rotglut erhitzten Stahles, so gehen sie in ein nadelförmiges Gefüge über, das nach seinem Entdecker als *Martensit* bezeichnet wird. Es ist der härteste Bestandteil der abgeschreckten Kohlenstoffstähle. Im Gegensatz zum Cementit, dessen Flächen auch auf den mit alkoholischer Salzsäure behandelten Schliffproben stets spiegelblank erscheinen, wird er von jenem Ätzmittel verschieden stark angegriffen. Bei vollkommener Unterkühlung von Stahlproben bis mit etwa $2^0{}_0$ Kohlenstoffgehalt, soll das Material fast eine feste Lösung von Eisenkarbid in γ-Eisen vorstellen.

In der letzteren allotropen Modifikation befindet sich das Eisen bekanntlich bei der Erstarrung aus seinem flüssigen Zustande. Bei langsamer Abkühlung des γ-Eisen geht es bei etwa 910^0 in die β-, und schliesslich gegen 780^0 in die magnetische α-Modifikation über.

Da die Umwandlung des Eisens bei diesen Temperaturen unter Freiwerden von Wärme erfolgt, die eine vorübergehende Verzögerung der fortschreitenden Abkühlung verursacht, wurden diese Temperaturgrade als Haltepunkte bezeichnet.

Ausser den bereits angeführten Gefügeteilen kennt man noch *Austenit*, *Troostit*, *Osmondit*, *Sorbit* und *Ledeburit* im Gefügebau der höheren Kohlenstofflegierungen. Es sind meistens Übergangsbestandteile zwischen Martensit und Perlit, die wir nur erwähnen wollen, da sie für unsere Untersuchungen nicht in Betracht kommen. Nur der *Troostit* hat hier für uns insofern Interesse, als sich seine dem Martensit ähnelnde Struktur von harten, durch Pikrinsäure sich braunfärbenden Körnern beim Ablöschen von Stählen in weniger schroff wirkenden Flüssigkeiten, wie zum Beispiel in einem Ölbade, bilden sollen.[58])

Durch die thermische Analyse und auf Grund der Haltepunktsbestimmungen wurde nun gefunden, dass die Gefügezustände der Eisenkohlenstofflegierungen bei langsamer Abkühlung innerhalb bestimmter Temperaturen stabil sind, wie der fachmännische Ausdruck lautet. Durch plötzliche Abkühlung gestört, nimmt aber dieser Zustand gerade die entgegengesetzten Eigenschaften an, besitzt doch in diesem Stadium das Gefüge eines Stahles eine so auffallend hohe Empfindlichkeit, dass schon bei Anlasstemperaturen von 230—250° die Wirkung des Abschreckens teilweise aufgehoben wird, indem das Gefüge bestrebt ist, in den der jeweiligen Temperatur entsprechenden Zustand des langsam abgekühlten Eisens wieder überzugehen.

Das Zustandsdiagramm der Eisenkohlenstofflegierungen sieht ähnlich aus wie das einer Eiskochsalzlösung.[59]) Der Aufbau solcher Legierungen konnte durch die graphische Beobachtung der Umwandlungstemperaturen ihrer Strukturelemente innerhalb 1000 und 600° erklärt werden, indem man die Temperaturen auf eine Ordinatenachse, ihren Kohlenstoffgehalt dagegen auf eine Abszissenachse eintrug. Innerhalb der Temperaturen von 1000 bis 700° herrscht der martensitische Zustand, aus dem sich bei Eisensorten bis mit 0,95 % Kohlenstoff von etwa 900° an je nach dem Prozentgehalt des jeweiligen Kohlenstoffgehaltes Ferritkristalle ausscheiden, während die kohlenstoffreicheren Legierungen mit 0,95—1,6 % zwischen 1000 und 700° Cementit in der festen martensitischen Mutterlauge bilden. Unterhalb 700° geht aber der martensitische Zustand bei 0,95 % Kohlenstoff in den festen perlitischen Zustand über, der bei weniger Kohlenstoffgehalt Ferrit, im andern Falle Cementit enthält. Diese für das

---

[58]) S. *B. Dessau*, Die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Legierungen. Braunschweig 1910.

[59]) Es soll hier nur das Zustandsdiagramm beschrieben werden, das für unsere Eisenerze in Betracht kommt. In den eigentlichen Diagrammen sind die Gefügezustände der Eisenkohlenstofflegierungen von 0—6% C innerhalb der Temperaturen von 1505—400° berücksichtigt; vergl. *Desch-Caspari*, Metallographie. S. 214, und *Tammann*, Lehrbuch der Metallographie, S. 250.

System Eisenkohlenstoffe so charakteristische Erscheinung wurde gleichfalls als Eutektikum angenommen. Denn ebenso wie in der eutektischen 23 % Kochsalzlösung, je nach der Konzentration Eis- oder Kochsalzkrystalle eingeschlossen wurden, finden wir im eutektoiden perlitischen Zustand des Eisens zwischen 700 und 600° bis 0,95 % Kohlenstoff Ferritkristalle, in kohlenstoffreicheren Eisensorten dagegen Cementit vertreten.

Als die zum Abschrecken geeignetste Temperatur des Stahles — Werkzeugstähle können nebenbei bemerkt bis 1,8 % Kohlenstoff enthalten — wurde ein Erhitzen auf 800° gefunden. Je rascher die Abkühlung erfolgt, desto dichter werden die Eisenkarbidnadeln sich bilden und so einen günstigen Einfluss auf die Härte ausüben. Wie schon erwähnt, wird letztere durch Erhitzen wieder teilweise aufgehoben. Doch auch diese für die Brauchbarkeit des Stahles so nachteiligen Eigenschaften hat man mit Hilfe des Zustandsdiagrammes überwinden können, indem man durch die Beobachtung der Umwandlungstemperaturen des Aufbaues der nickel-, chrom-, wolfram- oder vanadinhaltigen Eisensorten beweisen konnte, dass ihre Übergangstemperaturen zwischen martensitischem und perlitischem Zustand weit unter 700° zu liegen kommen. Dadurch gelang es, die vorzüglichen modernen Spezialstähle für Werkzeuge und Maschinenteile herzustellen, die auch trotz der bei starker Beanspruchung eintretenden Erwärmung ihren martensitischen Zustand behalten können.

Geht schon hieraus die ungeheuere Bedeutung der Metallographie für die moderne Eisenindustrie hervor, so wird uns andererseits auch ihre wichtige Rolle als Ergänzung der chemischen Analyse verständlich. Denn erst durch den metallographischen Befund ist es dem Chemiker möglich, die richtige Auswahl seines Analysenmaterials zu treffen. Gibt ihm doch das mikroskopische Bild Aufschluss über den annähernden Kohlenstoffgehalt des Eisens, über Anreicherungsstellen von Phosphor und Schwefel in Flusseisenproben und über das Auftreten von Schlackeneinschlüssen, durch deren Verschiedenheit zugleich eine Unterscheidung des Schweiss- von Flusseisen möglich ist.

Während im Schmiedeeisen die Zusammenschweissung des Materials beurteilt werden kann, lassen die Seigerungsstellen je nach ihrem Auftreten eine Beurteilung des Flusseisens zu. Durch die Ätzung von Tempergussproben erhalten wir ferner Auskunft, ob die Entkohlung des weissen Roheisens richtig gelungen ist, im cementierten Eisen aber werden wir den Verlauf der Kohlung des ursprünglich kohlenstoffarmen Eisens begutachten können.

Einen Einblick in die metallographische Erforschung der modernen Stahlsorten gewinnen wir am besten durch den von Prof. *Strauss* in Bonn anlässlich der Hauptversammlung des Vereins

Deutscher Chemiker im Sommer 1914 gehalten Vortrag,[60] während *Martens* im II. Teil seiner Baumaterialienkunde über die Materialbeurteilung der verschiedenen Eisensorten wohl am eingehendsten unterrichtet. Prof. *Heyn* vergleicht darin in seiner Einleitung die Gefügebilder der geätzten Schliffproben mit Urkunden, die über das Entstehen und die Art der Behandlung des Eisens berichten. Wir möchten diese Bezeichnung auch für unsere metallographischen Aufnahmen anwenden, durch die wir eine Urkunde über die Technik und das Material der vor mehr als 2000 Jahren lebenden Schmiede und Bronzegiesser im folgenden Teil unserer Untersuchungen vorlegen möchten.

Metallographische Beobachtung der Eisenfunde.[61])

Für die Untersuchung wurden 10—15 mm dicke Scheiben mit der Metallsäge quer zur Längsrichtung von den betreffenden Stücken abgeschnitten. Das Schleifen der einzelnen Proben erfolgte auf mit Schmirgelpapier beklebten Holzscheiben, wobei der Schliff durch einen in einer eisernen Führung befindlichen Halter behutsam dem Schleifmaterial genähert wurde. Letzteres bestand aus sechs verschiedenen Körnungen. Von der gröbsten Körnung wurde allmählich bis zum feinsten Korn „000" übergegangen.

Die Schliffe wurden makroskopisch und mikroskopisch untersucht. Für die makroskopische Prüfung wurden die Schleifproben mit einer Kupferammoniumchloridlösung von der Verdünnung 1 : 12 behandelt, um schon mit unbewaffnetem Auge Aufschluss über das Material zu erhalten. Die Ätzdauer erstreckte sich genau auf 60 Sekunden, worauf der sich auf dem Schliffe bildende Kupferniederschlag im fliessenden Wasser mit einem Wattebausch entfernt, und der Schliff sofort durch Betupfen mit Alkohol getrocknet wurde.

Für die mikroskopische Prüfung diente als Ätzmittel eine Lösung von 1 ccm Salzsäure vom spez. Gewichte 1,19 in 100 ccm absolutem Alkohol. Die Ätzdauer schwankte hier zwischen 3 und 15 Minuten. Die Beobachtung und mikrophotographische Aufnahme der Schliffe wurde im Laboratorium für angewandte Chemie des Herrn Prof. Dr. *H. Kreis* ausgeführt, welcher den einen von uns in liebenswürdigster Weise in die mikrophotographische Praxis einführte.

---

[60]) Zeitschrift für angewandte Chemie 1914 Bd. I. S. 633: *B. Strauss*, Mikroskopische Stahluntersuchung.

[61]) Unter teilweiser Benutzung von *E. Heyn* und *E. Borner*, Metallographie, Sammlung Göschen 1909; *E. Preuss*, Die praktische Nutzanwendung der Prüfung des Eisens, Berlin 1913, und *Desch-Caspari*, Metallographie.

Zwecks der metallographischen Untersuchung mussten die geätzten Flächen der Proben genau senkrecht zur optischen Achse des Mikroskopes zu stehen kommen. Dies wurde, da uns bei der einfachen mikroskopischen Ausrüstung kein justierbarer Objekttisch zur Verfügung stand, durch eine ebenso einfache wie praktische Einrichtung nach *Stead*[62]) erreicht, die es ermöglicht, die Schliffflächen genau parallel zum Objektträger zu bringen. Die Schliffproben wurden mit der geätzten Fläche nach unten auf eine Glasplatte (Objektträger) gelegt. Nachdem auf die Rückseite eine kleine Menge Plasticin gebracht worden war, wurde ein passender Messingring mit genau parallel geschliffenen Rändern darüber gelegt. Darauf wurde ein zweites Objektträgerglas behutsam auf die Plasticinmasse gedrückt, bis seine Fläche die parallelen Ränder des Ringes gleichmässig berührten, wobei der Objektträger mit der anhaftenden Probe umgekehrt auf den Mikroskoptisch gebracht wurde.

Bei schwacher Vergrösserung erfolgte die Beobachtung der Schliffe durch Beleuchtung mittelst eines Planparallelglases, das in einem Halter im Winkel von 45° unter dem Objektiv des Mikroskopes befestigt war.

Für stärkere Vergrösserungen wurde ein Vertikalilluminator nach Zeiss mit kurzgefasstem Objektiv, über dem sich ein total reflektierendes Prisma im Tubus befand, gebraucht. Mit den Huygen'schen Okularen 1, 2 und 4 und dem Objektiv C wurden 100-, 125- und 222-fache Vergrösserungen erreicht. Die Entfernung zwischen Objektiv und Okular betrug während der Beobachtung 190 mm.

Während für die flüchtige direkte Beobachtung, zum Beispiel zur Kontrolle der Ätzwirkung, eine kleine Glühlampe in entsprechender Anordnung als Lichtquelle genügte, musste für die Mikrophotographie hingegen zur Verwendung des elektrischen Lichtbogens in Form einer Liliputbogenlampe nach Leitz mit verstellbarer Beleuchtungslinse gegriffen werden.

Ein kleines Wassergefäss zur Absorption der Wärmestrahlen, Mattscheiben und Irisblende, sowie Lichtfilter auf einer kleinen optischen Bank zentriert, wurden dabei vorgeschaltet. Ihre Anordnung erfolgte nach den von *H. Desch* gemachten Angaben.

Bei Anwendung des Zeissilluminators wurden ausserdem noch zur Ablenkung der Randstrahlen zwischen Objektiv und Prisma Blenden verschiedenen Durchmessers eingeschoben.

---

[62]) Vergl. *Desch-Gasparri*, Metallographie, S. 94.

Während für die subjektive Beobachtung sowie für die Aufnahmen der makroskopischen Gefügebilder an Stelle eines Farbenfilters eine Mattscheibe genügte, musste für die Mikrophotographie zur Erreichung eines monochromatischen Lichtes eine in einer Küvette befindliche Kaliumbichromatlösung in den Lichtstrahl eingeschaltet werden. Auch mit einem grünen Farbfilter wurde erfolgreich gearbeitet.

Die photographischen Aufnahmen wurden mit einer an einer Stahlsäule befestigten und daran verschiebbaren Vertikalkamera im Dunkelzimmer ausgeführt. Für die makroskopischen Bilder befand sich das in einem Tubus durch Mikrometerschraube verstellbare Objektiv direkt an der Kamera. Als Plattenmaterial kamen hierbei Trockenplatten von Lumière-blau in Anwendung. Ihre Belichtungsdauer variierte bei Vorlage der Mattscheiben zwischen 3 und 5 Minuten.

Für die stärkeren Vergrösserungen erfolgten die Aufnahmen durch ein Mikroskop von Zeiss hindurch, das auf justierbaren Stellschrauben auf dem Fuss des Stativs ruhend, durch eine unstarre Verbindung eines lichtdichten Messingverschlusses mit der Kamera verbunden wurde. In den Hohlraum einer auf dem Objektivbrettchen des Apparates befestigten doppelwandigen Messinghülse wurde ein einfaches Messingrohr, dessen mit Samt abgedichteter Boden durch das Okular auf dem Tubus des Mikroskopes festgehalten wurde, durch behutsames Herablassen des Balges geschoben. Darauf fand durch eine Justierung der unter dem Fuss des Mikroskopes befindlichen Stellschrauben die parallele Einstellung des mit Kreuztischbewegung ausgerüsteten Objekttisches zur Einstellung der Kamera statt. Die zunächst ohne Apparat bewirkte Einstellung des Bildes wurde nach dem Aufsetzen der Kamera mit Hilfe einer Einstellupe durch die Mikrometerschraube des Objekttisches endgiltig vollzogen.

Die linearen Vergrösserungen, durch die verschiedenen Okulare hervorgerufen, wurden durch die photographische Aufnahme eines Objektmikrometers festgestellt.

Als Plattenmaterial wurden für die Mikroaufnahmen neben Silbereosin- besonders die orthochromatischen Perutz-Perxantoplatten mit gutem Erfolge verwendet. Ihre Belichtungszeit hing von der Natur der Schliffe und von dem Gebrauch der Farbenfilter, Mattscheiben und der Grösse der Blenden ab, die zur Erlangung eines klaren Bildes je nach Bedarf eingeschaltet werden mussten. Sie lag ungefähr zwischen 5 und 15 Minuten. Als Entwickler wurde Metol-Hydrochinon mit gutem Erfolge benutzt.

Ausführung der metallographischen Untersuchung nebst speziellen Notizen zu den einzelnen Aufnahmen.[63])

Fig. 1.

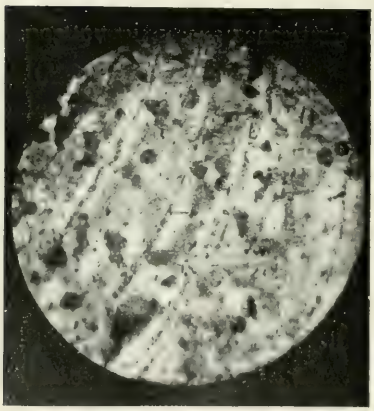

Fig. 2.

I. Hallstattschwert.

Die ganze Unvollkommenheit, der ganze primitive Zustand in der ersten Jugend der Eisentechnik der Hallstattzeit, zeigt sich hier wieder wie in dem in der Dissertation von *St. Krzyzankiewicz* beschriebenen Eisenstück von Castaneda. Immerhin können wir trotzdem dieser alten Eisentechnik unsere Bewunderung nicht versagen. Denn wenn auch die Kunst des Verhüttens auf einer sehr niedrigen Stufe stand, so war die Kunst des Schmiedens schon sehr hoch entwickelt. Da es den Schmieden damals nicht möglich war, aus den Rennfeuerherden grosse homogene Stücke zu erhalten, so wurde das Schwert aus lauter einzelnen dünnen, nur wenige Millimeter dicken drahtartigen Barren geschmiedet, welche durch längeres Hämmern mit einander verschweisst wurden. Das Schwert war einschneidig, und in sehr hübscher Weise lassen sich auf der Photographie (Fig. 1) die einzelnen parallel zu einander laufenden Schweisslinien erkennen. Durch Hämmern wurde der Rücken des Schwertes abgeflacht, denn man sieht deutlich, wie die Schweiss-

[63]) Herrn Professor Dr. A. Bernoulli sagen wir auch an dieser Stelle herzlichen Dank für freundliche Mithilfe bei der Beurteilung der metallographischen Aufnahmen.

linien nach beiden Seiten auseinander getrieben worden sind. Ferner sind dunkle Schlackeneinschlüsse und in der Mitte des Bildes ein Riss infolge schlechter Verschweissung sehr gut sichtbar. Das ganze gibt ein äusserst klares, schönes Bild von dem Stande der Schmiedekunst der Hallstattleute.

Mikroskopische Prüfung: Beobachtung des Schliffes bei 100facher Vergrösserung. Ätzmittel: Salzsäurealkohol. Einwirkung etwa 6 Minuten.

Schliff gelb gefärbt, von bläulich hindurchschimmernden Linien unterbrochen, die an einzelnen Stellen stärker werden. In der Nähe des Schwertrückens grosse dunkle Perlit- und hellere Ferritkristalle,

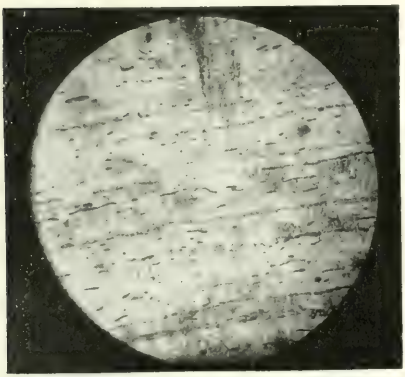

Fig. 3.

Fig. 4.

letztere aber sonst in überwiegender Anzahl vorhanden. Ferrit erscheint infolge längerer Ätzung gelb gefärbt.

Das Stück muss unterhalb 700° mechanisch bearbeitet worden sein, da die Kristallstreckung deutlich wahrnehmbar ist (vgl. Lichtbild 3). Ferner Beobachtung von Schweisschlacke.

Lichtbild 2 zeigt bei 100facher Vergrösserung die Materialverschiebung am Rücken der Klinge. Die dunklen Partien sind dunkelbraune Perlitkristalle, während der Ferrit gelblich gefärbt vorherrscht. Wegen der Grösse der Kristalle kann eine sehr langsame Abkühlung des Eisens angenommen werden.

Aufnahme 3 stellt eine Stelle aus der Mitte dar. Streckung der Kristalle. Gefüge ähnelt demjenigen des kaltgewalzten Flusseisens, von diesem aber wegen der vorhandenen Schweisseisenschlacke unterscheidbar.

Auf Bild 4 ist in der Mitte die Schlacke mit Einsprenglingen gut zu erkennen. Typisch für Schweisseisen!

II. Hallstattspeerspitze.

Makroskopische Prüfung: Beim Durchsägen des Stückes erwies sich die Randzone als sehr hart, während der mittlere Kern bedeutend weicher war und mit dem Messer geritzt werden konnte. Auf dem Schliff war ein ganz feiner kleiner Riss sichtbar. Das durch das Kupferammoniumchlorid hervorgerufene Gefügebild hat ein ganz anderes Aussehen, als das des vorher untersuchten Schweisseisens. Seine dunklen Partien deuten eher auf Seigerungsstellen von Flusseisen hin, das aber die Alten nicht kannten. Immerhin besteht

Fig. 5.

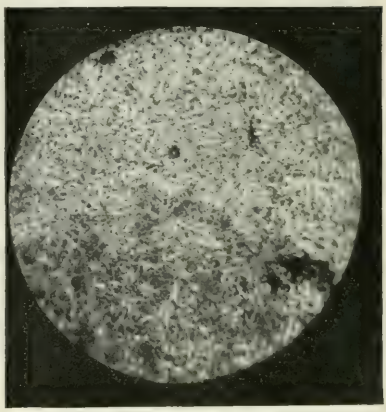

Fig. 6.

das Stück aus einem einheitlichen Kern, über den anscheinend das Blatt der Speerspitze geschweisst worden war. Wenigstens lassen die an den Rändern sitzenden, von dem Kern durch eine Schweisslinie sich deutlich abhebenden kleinen Eisenteilchen darauf schliessen (Fig. 5).

Mikroskopische Prüfung: Nach einer Ätzung von 3 Minuten Auftreten von Ferrit und dunklem Perlit. In der Mitte des Schliffes erschien das Gefüge dunkler als an den Rändern, die teilweise helle unangegriffene Partien aufweisen. Ferner Auftreten von schwarzen runden Punkten an einigen Stellen in der Nähe der Randzone. In den mittleren Partien des Schliffes wurde ein ausserordentliches feines Gefüge beobachtet. Schlackeneinschlüsse konnten nicht sicher festgestellt werden, es ist aber anzunehmen, dass die dunklen

Stellen im Gefüge von durch das Schleifen herausgerissener Schlacke herrühren.

Auf Lichtbild 6 ist das feine nadelige Gefüge, wie es dem Martensit eigentümlich ist, gut erkennbar. Seine charakteristische Struktur, die sich trotz des hohen Alters nicht verändert hat, beweist, dass das Eisen durch Abschrecken gehärtet worden ist.

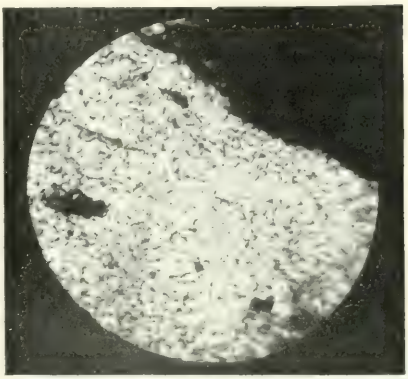

Fig. 7.

Lichtbild 7 zeigt das Gefüge der Randzone links von den dunklen Partien, welche die makroskopische Prüfung ergab. An dieser Stelle, die keine hellere Randzone hatte, zeigt das Gefügebild eine gröbere Struktur. Diese lässt erkennen, dass das Material bedeutend kohlenstoffreicher ist als das des weichen Hallstattschwertes. Die dunklen Stellen sind wahrscheinlich durch ausgebrochene Schlackenstückchen entstanden. Nach freundlicher Mitteilung von Herrn Prof. *Bernoulli* war dieses Eisen viel leichter härtbar als das vorhergehende Stück, da infolge des relativ hohen Kohlenstoffgehaltes der Umwandlungspunkt Martensit, Ferrit und Perlit viel niedriger als bei Probe 1 liegt.

Fig. 8.

III.
Mittel-La Tène-Lanzenspitze.

Makroskopische Prüfung: Nach der üblichen Ätzung waren die einzelnen Lagen, aus denen die Spitze zusammengeschweisst wurde, zu erkennen. Auch hier wurden wie beim ersten Eisenfund beim Frischprozess die ein-

zelnen Luppen anscheinend vor dem entkohlenden Einfluss des Sauerstoffes geschützt. Es erscheinen daher diese kohlenstoffreicheren Stellen als breite dunkle Linien zwischen dem zusammengeschweissten Material, wodurch dessen Bearbeitungsweise so gut sichtbar wurde. Schon bei dieser schwachen Vergrösserung konnte das Auftreten von Schlacken beobachtet werden. Der Umstand, dass der innere Kern nach der Analyse viel geringeren Kohlenstoffgehalt aufwies, 0,1 % gegen 0,53 % in der Randzone, deutet darauf hin, dass ein zäheres, besseres Material auf den weichen Eisenkern geschweisst und mit ihm zusammen zum Blatt ausgereckt und geschmiedet wurde. Während bei der Hallstattspeerspitze die Mittelrippen im Querschnitt sich symmetrisch gegenüberstanden, hat hier eine beträchtliche Verschiebung des Materials durch Hämmern stattgefunden (Fig. 8).

Fig. 9.

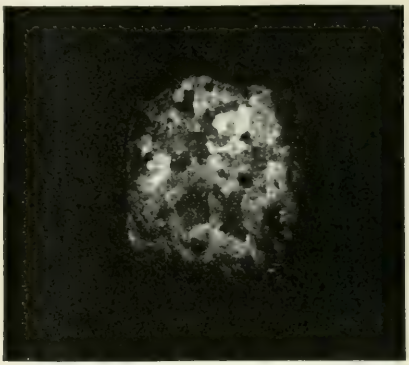

Fig. 10.

Mikroskopische Prüfung: Bei hundertfacher Vergrösserung wurden nach der Ätzung grosse Flächen von reinem Ferrit von polyedrischer Körnung beobachtet. Da die würfelige Struktur bei siliciumhaltigem Eisen besonders gut sichtbar werden soll, wäre diese Erscheinung auf den verhältnismässig hohen Siliciumgehalt — er betrug 0,25 % — zurückzuführen.

Daneben konnten einzelne Partien grosser dunkler Perlitkristalle, die in den durch die makraskopische Prüfung erschienenen dunklen Linien ganze Nester bildeten, festgestellt werden. Letztere könnten eher mit Temperkohle verglichen werden, deren Nachweis jedoch wegen Mangel einer erheblich stärkeren Vergrösserung nicht erbracht werden konnte.

Da im Gefügebild weder Martensit noch Troostit konstatiert werden konnten, ist die Waffe sicher nicht durch Abschrecken gehärtet worden.

Neben kleinen Schlackeneinschlüssen zeigt Lichtbild 9 eine Übergangsstelle zwischen den grossen Ferritflächen und den kohlenstoffreicheren Partien. Leider gelang es uns nicht, die beschriebenen Waben des Ferrits auf der photographischen Platte festzuhalten, immerhin sind wenigstens die reinen Ferritflächen gut sichtbar. Auch in diesem Gefüge wurden kleinere Risse beobachtet. Nach der Grösse der Kristallkörner scheint das Eisen unterhalb 700° nach erfolgter langsamer Abkühlung geschmiedet worden zu sein.

Aus den Photographien ist der Fortschritt der La Tène-Zeit gegenüber der Hallstattzeit deutlich zu ersehen. Konnten doch nun bedeutend stärkere Luppen verarbeitet werden.

IV. Mittel-La Tène-Fibel.

Makroskopische Prüfung: Zunächst wurde der Bügel mit dem Bruchteil des Schlussstückes der Nadelrinne angeschliffen, um festzustellen, ob letzterer durch Verschweissung mit jenen verbunden worden war. Hierbei löste sich das betreffende Stück vom Bügel los, wobei es sich zeigte, dass das Schlussstück am Ende in ein breites Band ausgeschmiedet nach Art der Herstellung der Mittel-La Tène-Fibeln um den eigens dazu verdickten mittleren Teil des Bügels gewunden worden war. Der innere Teil des verstärkten Bügels wurde zu diesem Zwecke flach gehämmert. Die in der Randzone auftretende Streckung der Kristalle, die auf

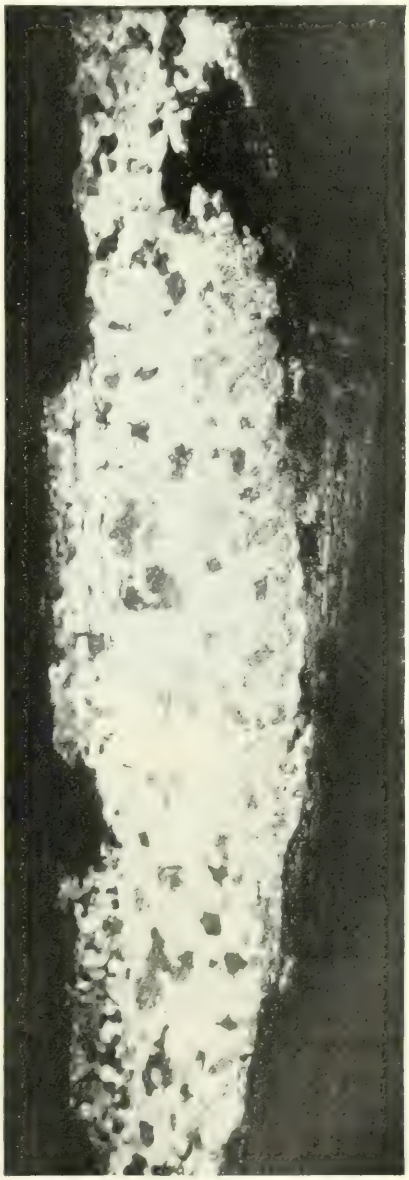

Fig. 11.

dem Bild Nr. 11 deutlich wahrnehmbar ist, lässt diesen Vorgang erkennen. Nach dem vergrösserten Querschnitt der Nadel wurde die Fibel aus einem vierkantigen Eisendraht hergestellt, in dessen Eisenkern aber eine durch Bearbeitung bedingte Materialverschiebung nicht beobachtet werden konnte (vgl. die Aufnahme 11).

Dagegen zeigte sich im Gefüge der Spirale eine durch ihre Wicklung verursachte Streckung der Kristalle. Auf einem Längsschnitt der Spiralfeder wurde letztere Veränderung festgestellt.

War schon auf diesen Schliffen eine gröbere Struktur des reinen kohlenstoffarmen Eisens zu erkennen, so treten in Fig. 10 nach erfolgter Ätzung mit Kupferammoniumchlorid schon bei 11facher Vergrösserung ausserordentlich grosse Ferrit- und Perlitkristalle

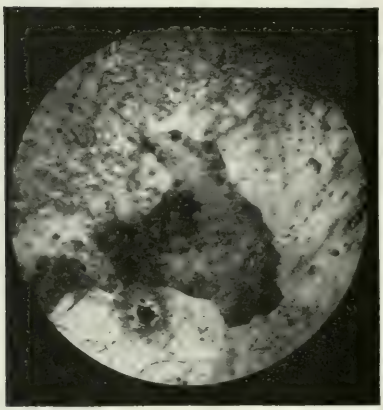

Fig. 12.

Fig. 13.

auf, die bei 100facher Vergrösserung geradezu ins riesenhafte anwachsen.

Mikroskopische Prüfung: Das eigenartige Gefüge von Fig. 12 wurde durch 6 Minuten langes Ätzen mit alkoholischer Salzsäure enthalten. Neben den ungeheueren Kristallbildungen sind über der ganzen Schliffffläche kleine dunkle Punkte verteilt; anscheinend körniger Perlit, der nebenbei bemerkt auch in sehr langsam angelassenen Stählen angetroffen wird. Schlackeneinschlüsse konnten auf diesem Schliffe ebenfalls nicht positiv nachgewiesen werden, eventuell rührt die grosse, runde, dunkle, hellumränderte Partie von herausgebrochener Schlacke her.

Das Gefüge gleicht dem eines bei höherer Temperatur durch längere Zeit hindurch erhitzten Eisens. Durch andauerndes Erhitzen zwischen 700 und 800° zeigt zum Beispiel Flusseisen nach dem Ätzen

ein ebensolches grobes Gefüge, ohne dass dabei eine Sprödigkeit des Materials eintritt. *E. Preuss*[64] hat so nach 36stündigem Erhitzen von modernen Eisenproben im Hempel'schen Glühofen ganz ähnliche Resultate erhalten. Dabei wurde interessanterweise beobachtet, dass Wachsen der Kristalle unter anderem auch von der chemischen Zusammensetzung des betreffenden Eisens abhängt, da das Gefüge verschiedener Eisensorten trotz der gleichen Erwärmungsdauer und des gleichen Erwärmungsgrades nach dem Ätzen bei Anwendung der gleichen Vergrösserung auffallende Abweichungen im Wachstum der Kristalle aufwies.

Nach Ansicht von Herrn Prof. *Bernoulli* scheint alles Eisen von Schmucksachen und dergleichen Gegenständen durch Anlassen

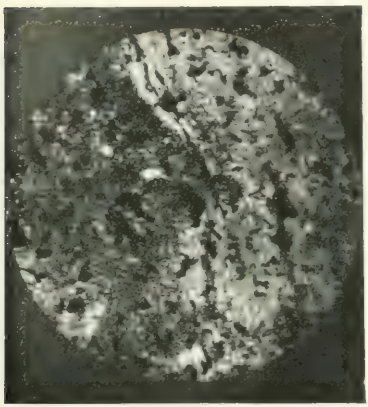

Fig. 14.

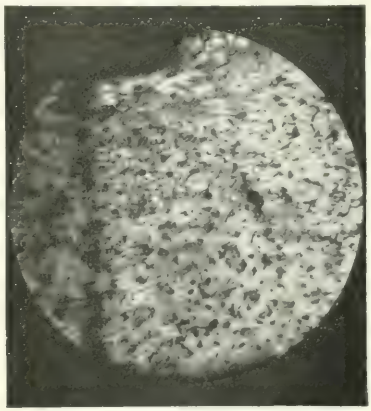

Fig. 15.

absichtlich weich gemacht worden zu sein. Wir gehen daher nicht wohl fehl, anzunehmen, dass das Material der Fibel vielleicht durch tagelanges Glühen einen ähnlichen Prozess durchgemacht hat. Der etwas erhöhte Siliciumgehalt scheint die Festigkeit des kohlenstoffarmen Eisens begünstigt zu haben. Auch dieses Bild zeigt einen Fortschritt über die Hallstattechnik.

V. Ring Nr. 1 aus La Tène.

Nach der makroskopischen Prüfung wurde der Ring aus Schweisseisen geschmiedet. Die einzelnen Teile, aus denen er zusammengeschweisst wurde, waren ganz besonders gut sichtbar. Eine grössere Anzahl gut ausgeschmiedeter Eisenluppen wurden dem Bilde

[64]) *E. Preuss*, Prüfung des Eisens, Berlin 1913, S. 70.

zufolge beim Schmieden in ihrer Lage verschoben, ja sogar umgebogen und geknickt. Die breiten schwarzen Partien sind wohl Seigerungserscheinungen von Phosphor, dessen auffallend hoher Gehalt von 0.12 % die Analyse schon ergeben hatte. In der Mitte des Stückes ist das Zusammenschweissen misslungen. Der an dieser Stelle stark gekrümmte breite Riss ist wahrscheinlich infolge von Kaltbearbeitung entstanden (Fig. 13).

Mikroskopische Prüfung: Bei 125facher Vergrösserung wurde auf dem Schliff nach der Ätzung mit Salzsäurealkohol in den mittleren Partien eine grössere Ausbildung der Ferrit- und der dunklen Perlitkristalle beobachtet als an den anscheinend kohlenstoffärmeren Randzonen; hier konnte sich ja auch das Gefüge schneller abkühlen als im inneren Teil des Ringes.

Fig. 16.

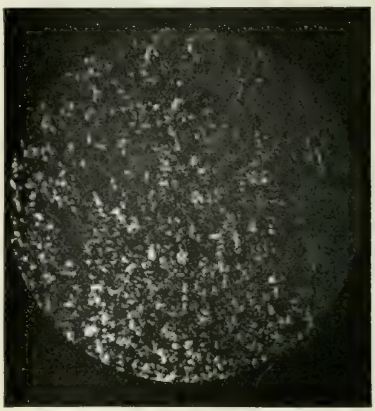

Fig. 17.

Lichtbild 14 zeigt uns die Struktur des inneren Kerns, dessen breite dunkle Streifen grösstenteils aus Perlit bestehen, während in den helleren Partien neben Schlackeneinschlüssen gut auskristallisierter Ferrit ausser dem Perlit auftritt. Demnach wurde das Eisen vorsichtig zur Ausschmiedung der Ringform angelassen und bei relativ langsamer Abkühlung weiter mechanisch bearbeitet. Dadurch wird die auf Fig. 15 besonders gut sichtbare Drückung der Kristalle, die in der Nähe des Randes beobachtet wurden, ohne weiteres verständlich.

Das ganze ist ein Stück ziemlich grober Arbeit und scheint fabrikmässig hergestellt worden zu sein.

VI. Ring Nr. 2.

Makroskopische Prüfung: Es zeigt sich ein ganz anderes Gefügebild, als es die Ätzung des Ringes Nr. 1 erbracht hat. Konnte man das Material des letzteren ohne weiteres als Schweisseisen bezeichnen, so fehlen hier alle Anzeichen dafür. Weder die Lagen von zusammengeschweissten Luppen, noch die Spuren einer Materialverschiebung sind auf dem Bild erkennbar. Dagegen fielen auf der linken Hälfte des Schliffes grosse dunkle Partien auf, die mehr den örtlichen Anreicherungen von Phosphor und Schwefel im modernen Flusseisen gleichen. Der Ring scheint aus einer einzigen Luppe geschmiedet worden zu sein, wobei sich durch Bearbeitung bei höherer Temperatur diese dunkle kohlenstoffreichere Zone bilden konnte.

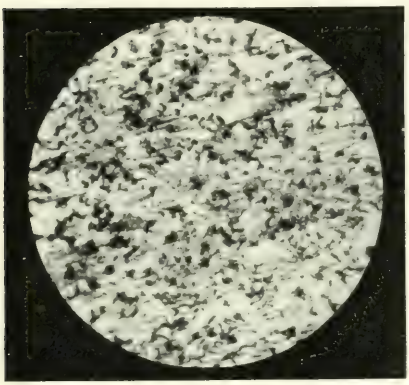

Fig. 18.

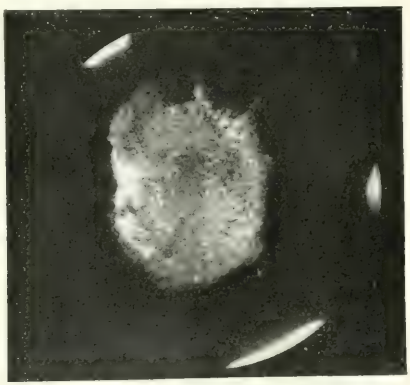

Fig. 19.

Dem Lichtbild nach Fig. 16 wurde das Eisen nur unvollkommen ausgeschmiedet. Die kleineren dunklen Stellen sind gewiss durch das Herausbrechen von Schlackenstückchen während des Schleifens entstanden. Bemerkenswerterweise wurde im Material kein Riss beobachtet: eine Kaltbearbeitung des Ringes hat demnach nicht stattgefunden.

Die mikroskopische Prüfung erbrachte bei 125facher Vergrösserung die gewünschte Aufklärung, sowohl über die oben beschriebenen dunklen Stellen im Gefüge des Eisens, als auch über dessen Behandlungsweise. Nr. 17 ist das Gefügebild der dunklen Seigerungszone, die nach dem reichlich vorkommenden Perlit bedeutend mehr Kohlenstoff enthält, als die helleren Partien des Querschnittes. Nach Fig. 18 bestehen diese aus wohlausgebildeten Ferrit- und Perlitkristallen, die sich ihrer Grösse nach von höheren Tem-

peraturen sehr langsam auf mindestens 700° abkühlen konnten und wahrscheinlich auch unterhalb dieser Temperatur keine andere Behandlung erfahren haben.

Das Eisen besitzt demnach die Struktur eines langsam abgekühlten Schmiedeeisens, dessen Gesamtkohlenstoff von 0,4 % sehr gleichmässig im Gefüge auftritt. Wüsste man nicht, dass das Stück aus dem Lager von La Tène stammte, so könnte man es für ein *modernes Flusseisen* halten.

VII. Ring Nr. 3.

Makroskopische Prüfung: In diesem Gefüge, Fig. 19, sind nach dem Ätzen mit Kupferammoniumchlorid ebenfalls keine Anzeichen einer Schweissung oder Materialverschiebung zu erkennen. Der kleine Ring wurde daher wohl in ähnlicher Weise hergestellt als sein grösserer Vorgänger. Die auffallende Homogenität seines Materials lässt sich durch den geringen Durchmesser des Stückes erklären. Offensichtlich besteht sein Gefüge in der Mitte hauptsächlich aus Perlit, während die helleren, anscheinend kohlenstoffsäureärmeren Randstellen eher Ferrit zu sein scheinen.

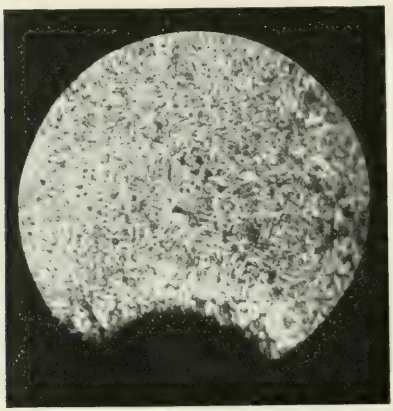

Fig. 20.

Die mikroskopische Prüfung wurde bei 125facher Vergrösserung vorgenommen.

Ein sehr feines, dichtes Gefüge von Perlit- und Ferritkristallen liess eine rasche Abkühlung vermuten, die wahrscheinlich durch den geringen Durchmesser des 0,5 % Kohlenstoff enthaltenden Ringes begünstigt wurde. Die helleren Partien des Randes konnten durch Ritzen mit einer Stahlnadel als weiche Ferritstellen erkannt werden.

Fig. 20 stellt das Gefügebild in der Nähe des Randes dar. Es ähnelt dem Gefüge eines getemperten Eisens von gleichem Kohlenstoffgehalt, ebenso dem eines ausgeglühten Stahles.

VIII. Gürtelschnalle.

Makroskopische Prüfung: Zunächst wurde der Rücken der Öse des Hackens in der Längsrichtung angeschliffen und geätzt. Nach Art der dunklen Partien scheint hier durch Hämmern eine Verzerrung des Gefüges bewirkt worden zu sein. Kleinere Risse, Schlacken, so-

wie durch Rost angegriffene Stellen sind ferner auf der Schlifffläche gut sichtbar. Wie bei der Beschreibung des Stückes erwähnt wurde, sass die Öse durch ihre umgebogenen, flach ausgeschmiedeten Enden auf der eigentlichen Schnalle. Sie wurde mit derselben durch Nieten verbunden. Auf Abbildung 21 ist die durch Hämmern bedingte Materialverschiebung im Nietkopf noch sehr gut sichtbar. Zugleich sehen wir, dass die zusammengenieteten Teile der Schnalle aus Schweisseisenblech hergestellt wurden.

Mikroskopische Prüfung: Nach einer Ätzung von 6 Minuten konnte auf dem Querschnitt eines der Blechfragmente bei 100facher Vergrösserung das Gefüge aufgenommen werden. Dasselbe bestand nach dem mikroskopischen Bild, Fig. 22, aus Ferritflächen mit netzförmiger Äderung und dunkelbraunen grossen Partien, die mit schwarzen runden Stellen büschelartig durchsetzt waren. Nach längerem Ätzen glichen die dunklen Teile eher grossen Perlitflächen, sodass man vermuten könnte, die Blechstücke hätten eine ähnliche Behandlung erfahren wie die eiserne Fibel. Eine gewisse Ähnlichkeit mit dem Bild Nr. 14 liegt jedenfalls vor.

IX. Stück eines Werkzeuges oder Nagels.

Makroskopische Prüfung: Wie der durch die Analyse er-

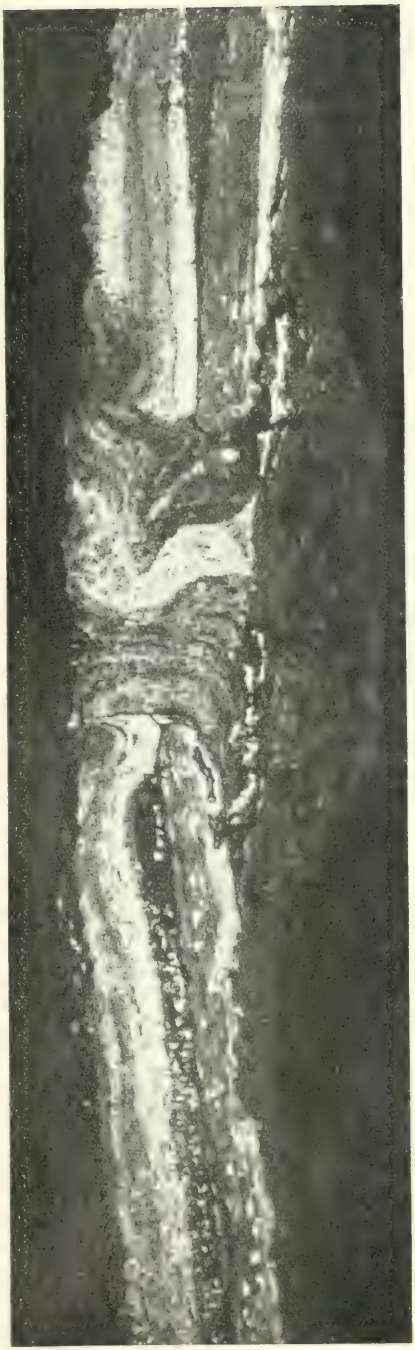

Fig. 21.

mittelte hohe Kohlenstoffgehalt von 0.9% erwarten liess, hat der Querschnitt das Gefüge eines kohlenstoffreichen Eisens, dessen Zusammensetzung sogar sich dem Eutektikum nähert. Der durch das Ätzmittel dunkel gefärbte Schliff, Fig. 23, wird nur in der Nähe des Randes von grösseren hellen Partien unterbrochen, deren wellenförmige Form an das dem Schweisstahl eigentümliche flammige Gefüge erinnert. Da schon mit unbewaffnetem Auge auf dem ungeätzten Schliff ein feiner Riss erkannt wurde, fand wohl eine Kaltbearbeitung des Materials statt.

Durch die Ätzung mit alkoholischer Salzsäure wurde unter dem Mikroskop ein Gefüge sichtbar, wie es bisher noch nicht beobachtet worden war. Lichtbild 24 zeigt den Gefügebau der mittleren Zone.

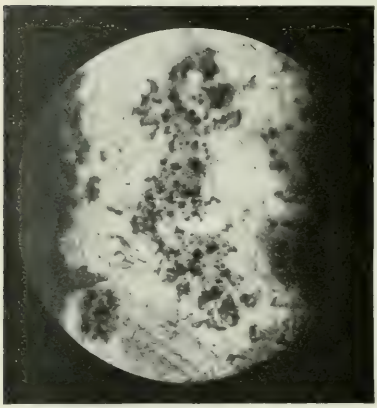

Fig. 22.

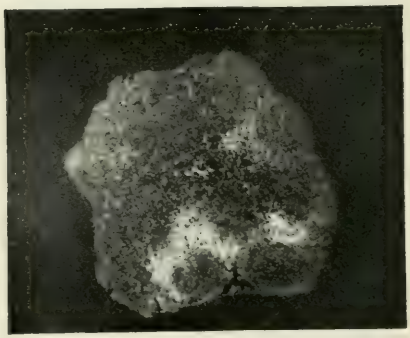

Fig. 23.

Ihre Grundmasse besteht fast ausschliesslich aus Perlit, über den der Ferrit seiner geringen Menge zufolge in Form eines weissmaschigen Netzes verteilt ist. Die feinverteilten, zwischen der Ferritäderung auftretenden helleren Partien sind wahrscheinlich Cementit. Da der Umwandlungspunkt für Martensit, Cementit und Graphit bei etwa 700° liegt, dürfte diese Stelle des Eisenkerns nach dem freundlichen Gutachten von Herrn Prof. *Bernoulli* etwas hypereutektisch sein.

Die Struktur der auf dem makroskopischen Bild auffallenden hellen Flächen finden wir auf Lichtbild 25 vor. Es gleicht einem Gefüge von Austenit neben Martensit mit beginnender Cementitbildung, wie es bei abgeschreckten Stählen mit 0.9—2% Kohlenstoff durch langsames Anlassen erhalten wird. Da letztere nach *Tammann* dadurch in ihrem Aufbau den langsam abgekühlten stabilen Stählen gleichen, nimmt es uns nicht wunder, wenn die beiden Strukturbilder

dem Gefüge eines modernen Stahlgusses mittlerer Körnung gleichen. Deren gröbere Struktur geht übrigens bei 850—900° in ein feinkörniges Gefüge über.

Das Eisen wurde also höchst wahrscheinlich gehärtet. Es ist daher eher das Bruchstück eines Werkzeuges als das eines Nagels. Seine stahlähnlichen Eigenschaften musste es durch nachträgliches Erhitzen über 250° bei langsamer Temperatursteigerung zum grossen Teil wieder verloren haben.

X. Eisenbarren aus Bibracte.

Die metallographische Prüfung liess in Übereinstimmung mit den erhaltenen Analysenresultaten ein ganz vorzügliches Material er-

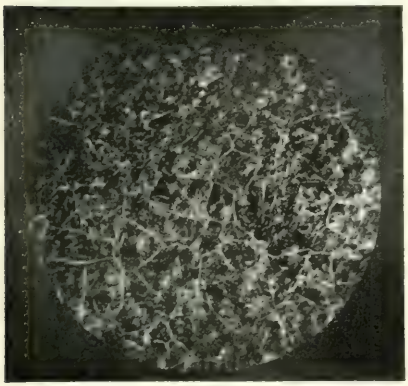

Fig. 24.

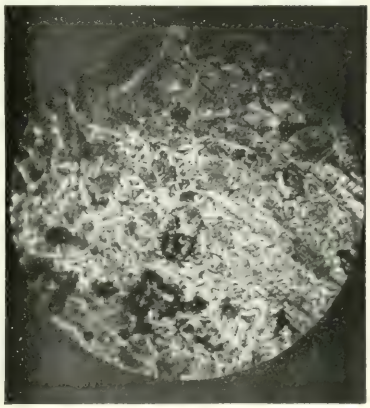

Fig. 25.

kennen. Kein Wunder, stammt doch das Eisen aus einer Epoche, in der in Gallien bereits eine hochentwickelte Eisenindustrie blühte, deren Technik unter der Herrschaft der Römer bedeutend verbessert wurde. Nach der makroskopischen Prüfung, Fig. 26, könnte sogar hier ein Flusseisen vorliegen, wenn nicht durch die mikroskopische Beobachtung die für Schweisseisen so typischen Schlacken nachgewiesen worden wären. Jedenfalls sind die durch Kupferammoniumchlorid auf dem Querschnitt des Stückes hervorgerufenen dunklen Partien Anreicherungen von Phosphor, der merkwürdigerweise in dem sonst so reinen Eisen bis zu 0,1 % gefunden wurde.

Auf Lichtbild 27 finden wir eine schöne Bestätigung der Kohlenstoffanalyse, die nur einen Gehalt von 0,08 % ergeben hatte. Das Gefüge besteht fast aus reinem Ferrit, der nur von kleinen Perlit-

kristallen und etwas Schlacke durchbrochen wird. Im Ferrit tritt ferner eine durch den höheren Siliciumgehalt anscheinend begünstigte netzförmige Abgrenzung von einigen Stellen auf.

Bestimmend für die Beurteilung des Materials war die Aufnahme 28, die ebenfalls in 125facher Vergrösserung erfolgte. Sie führt uns jene Stelle mit dem so typischen Schlackeneinschluss vor Augen. Als breites Band, in dessen Grundmasse die für die Schweisseisenschlacke charakteristischen helleren Partien sehr deutlich hervortreten, durchzog sie einen Teil des Gefüges.

Herr Prof. *Bernoulli* ist geneigt, das Stück wegen seiner vorzüglichen Qualität bereits für Kultureisen anzusprechen, da ein so

Fig. 26.

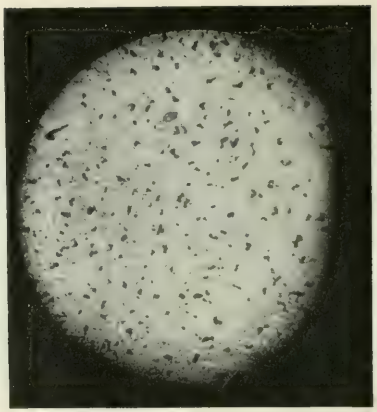

Fig. 27.

geringer Kohlenstoffgehalt von nur 0,08% nur durch eine sehr hochentwickelte Eisentechnik erreicht werden konnte. Da ja in Bibracte auch noch in römischer Kaiserzeit gallische Schmelzwerkstätten betrieben wurden, könnte in diesem Falle ein vielleicht noch gallisches aber schon von römischer Technik beeinflusstes Produkt vorliegen.[65])

XI. Japanisches Schwert.

Für die makroskopische Untersuchung wurde die Klinge in der Nähe der Spitze und unterhalb des Dornes angeschliffen. Letztere

[65]) In *Becks* Geschichte des Eisens wird z. B. berichtet, dass man die Zerstörung einer von Bulliot ausgegrabenen Schmelz- und Schmiedestätte auf Grund der in ihr gemachten Münzfunde in die Zeit zwischen 27 und 10 vor Chr. datiert.

Stelle ergab ein auffallend ähnliches Gefügebild, wie der Querschnitt des Hallstattschwertes aufwies, nur erschienen nach der Ätzung die dem Schweisseisen eigentümlichen dunklen Striemen breiter. Auf Lichtbild 30 durchlaufen sie schon mehr in Form eines dunklen Bandes das Eisen, wobei sie zugleich am Rücken der Klinge genau wie bei dem Hallstattschwert eine eigenartige Materialverschiebung erkennen lassen. Dabei sind 4 bis 5 ganz feine Linien auf der Schliffläche sichtbar, die beweisen, dass die Klinge aus verschiedenen Lagen zusammengeschweisst wurde. Wir finden hier also die gleiche Technik wie bei dem Schwerte aus Hallstatt.

In der Nähe der Spitze rief dagegen die Ätzung mit Kupferammoniumchlorid ein ganz anderes Gefügebild hervor. Zwar waren

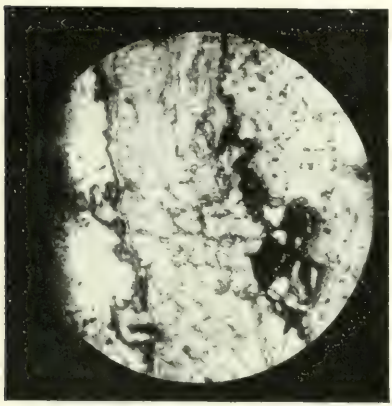

Fig. 28.

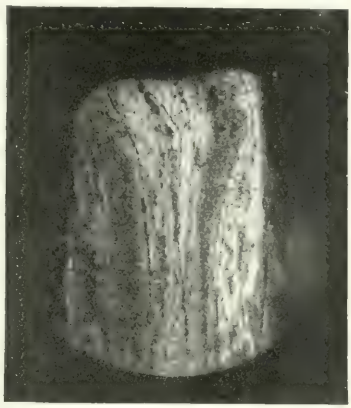

Fig. 29.

die vier Schweisslinien gerade noch mit unbewaffnetem Auge teilweise wahrnehmbar, aber an Stelle des oben beschriebenen mittleren dunklen Striemenbandes traten durch das Ätzmittel auf beiden Seiten des Schliffes zwei gleichmässige dunkle Streifen auf, wie sie dem Gefüge des Schweisstahles eigentümlich sind.

Fig. 29 stellt dieses Gefüge in 11facher Vergrösserung dar. Die dunklen Zonen, von denen die obere entsprechend der Materialverschiebung gekrümmt erscheint, laufen an der Schneide zusammen, so dass dieser Teil der Ätzprobe eine gleichmässige dunkle Partie bildet. Ferner konnte im mittleren Teil des Gefüges eine längliche Schlackenstelle bemerkt werden. Diesem Gefügebild zufolge scheint der obere Teil des Schwertes durch eine bei höherer Temperatur erfolgte nachmalige Behandlung eine Umwandlung im Gefüge durchgemacht zu haben.

Fig. 30.

Mikroskopische Prüfung: Nach der Behandlung mit Salzsäurealkohol erschienen die soeben beschriebenen dunklen Zonen des makroskopischen Gefügebildes zunächst aus einer feinen Körnung zu bestehen. Während in der Mitte der breiten Schliffhälfte grössere Ferrit- und Perlitkristalle sich vorfanden, traten auf dem sonst dunkelgrauen Untergrund, besonders jedoch an der Spitze, dieselben weissen Äderungen von Ferrit hervor, wie sie das Gefüge von Fund IX bereits aufwies.

Die Aufnahmen Nr. 31 und 32 zeigen auf ihrer linken Bildhälfte die eigenartige Ferritausscheidung in den dunklen Zonen, während rechts davon die ungleichmässige, nadelförmige martensitische Struktur auf goldgelbem, körnigem Untergrund, der mit dem Gefüge von Ferrit verglichen werden könnte, vortrefflich erkannt wird. Auch auf den gut sichtbaren Schlackeneinschluss soll zugleich noch hingewiesen werden (Fig. 32).

Die Martensitnadeln beweisen, dass das aus Schmiedeeisen und Stahl zusammengeschweisste Schwert zweifellos gehärtet worden ist. Die gröbere, dem feinkörnigen Stahlguss ähnliche Struktur lässt aber vermuten, dass das martensitische Gefüge durch höheres Erhitzen sich grösstenteils umgewandelt hat, wodurch seine härtenden Eigenschaften wieder aufgehoben wurden.

Die alten Japaner verstanden also ihre Waffen auf nur unvollkommene Weise zu härten. Nach älteren Überlieferungen sollen die Japaner ihre Waffen aus Rückständen von Eisenstangen, die jahrelang im Boden der Zersetzung preisgegeben wurden, geschmiedet haben.[66] Die schliesslich noch übrig gebliebenen unangegriffenen Eisenteile hätten dann durch Zusammenschmieden jenen vorzüglichen Stahl für Waffen gegeben.

Die makroskopischen Aufnahmen bestätigen uns, dass man in der Hallstatt- und La Tène-Zeit durch das bei dem primitiven Schmelzprozess angewandte direkte Verfahren nur ein ungleichmässiges, zum Teil sogar zu hoch gekohltes und daher sehr unhomogenes Eisen darstellen konnte. Es war ein Produkt, das durch

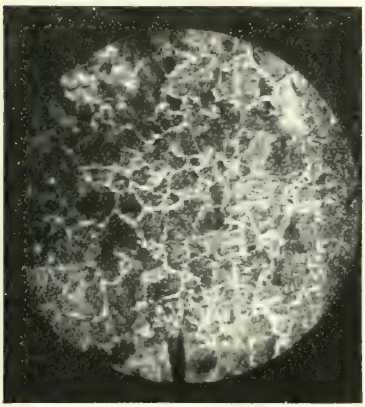

Fig. 31.

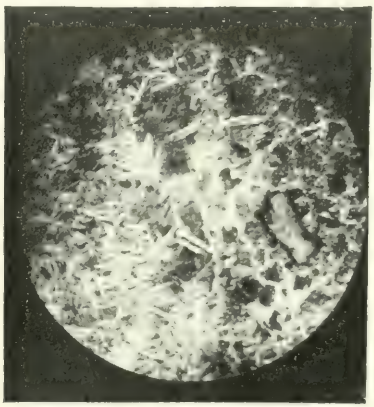

Fig. 32.

das Rennfeuer infolge des gänzlichen Mangels von sauerstoffreichen Schlackenzusätzen, wie sie zum Beispiel bei der heutigen Darstellung von Schweisseisen im Puddelofen Verwendung finden, nur sehr mangelhaft von seinen schädlichen Beimengungen befreit werden konnte. Daher war das Eisen durch den teilweise sehr hohen Phosphorgehalt oft kaltbrüchig. Andererseits wurde dieser schädliche Einfluss gerade durch den höheren Siliciumgehalt wieder aufgehoben, da ein solcher die Festigkeit der kohlenstoffärmeren Eisenfunde ausserordentlich förderte. Auf die kohlenstoffreicheren Eisenproben scheint er dagegen ungünstig eingewirkt zu haben, da ein erhöhter Siliciumgehalt die Härte solcher Eisen bei langsamer Abkühlung herabsetzen soll.

---

[66]) *Swedenborgius,* De ferro, 1734.

Den prähistorischen Schmieden stand also ein technisch noch sehr unvollkommenes Eisen zur Verfügung, das sie aber durch eine hochentwickelte Schmiedekunst vortrefflich meistern konnten. Überdies konnten sie vielfach ganz ausgezeichnete Erze benutzen, wie die Erze aus Elba und eventuell auch solche aus Steiermark und Kärnten, die sich durch grosse Reinheit auszeichneten. (Fast vollständige Abwesenheit von P. und S.)

Die mikroskopische Beobachtung erbrachte sogar den Beweis, dass die Alten den Stahl kannten; seine Härtung scheinen sie dagegen nur unvollständig verstanden zu haben. Vielleicht machten sie in dem Bestreben, schöne Anlauffarben zu erzielen, aus Unkenntnis der schädlichen Anlasswirkung durch ein nachträgliches Erhitzen auf zu hohe Temperaturen das gehärtete Gefüge ihres Rennstahles wieder weicher, oder sie bewirkten durch ein Glühen der fertigen Gegenstände unter Holzkohlen zwecks nochmaliger Härtung der äusseren Schicht die auffallende Umwandlung des martensitischen Gefüges. Letztere Annahme hätte um so mehr eine Berechtigung, da nach *Desch*[67]) in gehärteten Stählen nach teilweisen Tempern häufig Troostit im Gefüge aufzutreten pflegt, und gerade diesen Gefügebestandteil glauben wir auf den betreffenden Gefügebildern mit beobachtet zu haben.[68])

Metallographische Beurteilung der Bronzefunde.

Schon bei der Beschreibung der Bronzeanalysen wurde der Einfluss des Zinns auf die Festigkeit, Härte und Giessbarkeit des Kupfers betont. *Stepherd* und *Upton* haben die Höchstwerte über

[67]) *Desch-Caspari*, Metallographie, T. 221.

[68]) Nach Abschluss dieser Untersuchungen erschien im chemischen Zentralblatt 1914 eine Abhandlung von *H. Hanemann*,*) die mir leider im Original**) nicht zugänglich war. Dieser Autor fand bei der metallographischen Untersuchung eines altkeltischen Gerätes von der Steinburg bei Römhild interessanterweise neben Ferrit, Perlit und Schlacke ebenfalls Martensit im Gefüge, während das Gefügebild einer keltischen Axt mit der gleichen Fundgeschichte lediglich Ferritkörner mit eingelagerter Schlacke erkennen liess. Die Axt wurde demnach aus einem sehr weichen Material geschmiedet, während es sich bei dem ersteren Fund um einen Rennstahl handelt, der nachträglich gehärtet worden war. Die auffallende Tatsache, dass in der ältesten eisenzeitlichen Epoche für denselben Gegenstand bald Eisen, bald ungehärteter Stahl verwendet wurde, erklärt sich Hanemann durch die mangelhafte Beherrschung des Rennprozesses. Er nimmt daher eine zufällige Kohlung an und glaubt, dass die Alten erst nach der Gewinnung des Eisens dieses auf seine Eigenschaften hin prüften. Dies alles stimmt mit den von mir gemachten Beobachtungen und Schlüssen aufs beste überein.

*) Chemisches Zentralblatt 1914, I. S. 1980.

**) Oesterr. Ztschr. für Berg- und Hüttenwesen 62, 183—87. 4/4. 1914.

die Zugfestigkeit und Dehnung des Rohgusses geprüft und für Kupferzinnlegierungen graphisch aufgezeichnet. Dabei wurde festgestellt, dass zwischen 17 und 18 % Zinngehalt die Zugfestigkeit ihren Höhepunkt erreicht.

Über den härtenden Einfluss des Zinns besitzen wir graphische Darstellungen auf Grund des Shore'schen Härteprüfungsverfahren, ebenso über die Härte der Kupferzinklegierungen. Während bei einer Bronze mit 30 % Zinn der Höhepunkt des Härtegrades erreicht ist, tritt letztere Eigenschaft bei den Kupferzinkbindungen erst bei einem Zinkgehalt von etwa 60 % ein.

Ebenso wie die Eisenkohlenstofflegierungen wurden nun auch diejenigen des Kupfers durch Aufstellungen von Zustandsdiagrammen unter gleichzeitiger metallographischer Beobachtung ihrer Gefügezustände erforscht. Da diese Untersuchungen auch die Struktur der Bronzen aufklären konnten, wurde es möglich, über deren eventuelle Vorbehandlung Schlüsse zu ziehen.

Einen interessanten Einblick in die Vorgänge während des Bronzegusses gewinnen wir durch die von *Heyn* verfasste Abhandlung über Kupfer, Zinn und Sauerstoff. Derselbe konnte durch die Untersuchung von Versuchsschmelzen feststellen, dass die durch Umschmelzen von Bronzen verursachte Sprödigkeit und Dickflüssigkeit der Legierung durch Aufnahme von Sauerstoff in der flüssigen Legierung bewirkt wird, wobei das Auftreten von Kupferoxydul, Zinnsäure und zinnsaurem Kupfer eine gewisse Rolle spielen soll. Letztere tritt teils als fadenförmiges Gebilde, teils in wohlausgebildeten Kristallen, die bis zu 4 % Cu enthalten können, auf.

Auf die Schädlichkeit der während des Giessens der Metalle auftretenden Gase soll nicht näher eingegangen werden; nach *Ledebur* haben die legierten Metalle ein geringeres Bestreben, Gase aufzulösen, als die reinen. Die Entfernung des Sauerstoffes aus den Bronzen gelingt dem Metallurgen durch Zusatz von Reduktionsmitteln, wie Phosphor, zur flüssigen Legierung. Auch der Zusatz von Zink, Aluminium und Silizium wird gegen die Gasentwicklung mit Erfolg angewendet.

Zum Schmelzen der Legierungen des Kupfers werden heute Tiegel aus feuerfestem Ton mit Graphitzusatz gebraucht, die im Koksofen erhitzt werden. Im Altertum scheint man ebenfalls Tongefässe zum Schmelzen der Bronze benutzt zu haben, nur war man natürlich auf Holzkohlenfeuerung angewiesen.

Über die Technik der prähistorischen Metallschmelzer konnte man durch die Untersuchung von Gussstücken und der aufgefundenen Formen teilweise Aufklärung erhalten. Nach *Neumann* waren die ersten Anfänge im Guss Vollgussstücke mit zumeist einseitig ver-

zierten Flächen; später kamen die zwei- oder mehrteiligen Lehmformen auf.[69]) Auch den Hohlguss kannten die alten Metallurgen bereits, ein Verfahren, das sich bis über das Mittelalter hinaus als Guss auf der sogenannten verlorenen Wachsform erhalten hat. Dabei wurde zunächst ein Kern von der Form des zu giessenden Gegenstandes geformt. Nachdem derselbe mit Wachs in der Stärke des künftigen Gussstückes überzogen und modelliert worden war, wurde das ganze mit eingeschlemmtem Zierlehm bestrichen und darauf dann eine dicke Lehmschicht, die durch zweckentsprechende Verschnürung zusammengehalten wurde, gebracht. Aus den getrockneten Formen, in denen Windlöcher und Gussröhren sich befanden, wurde sodann das Wachs durch Erhitzen ausgelassen, worauf der Guss vorgenommen werden konnte. Derartige Gussformen in primitiver Ausführung wurden nach *Heierli* in den prähistorischen Gusswerkstätten von Mörigen, Auvernier und Corcelletes neben Gusstiegeln und Gussklumpen gefunden.[70]) Sie bestanden aus Ton und Sandstein. In manchen war sogar noch ein Tonkern vorhanden, der die Anwendung des Hohlgusses erkennen liess. Zweimal ist diese Gusstechnik in unserem Laboratorium schon nachgewiesen worden. Einmal von *St. Krzyzankiewicz* bei einer etruskischen Fibel aus Giubiasco und dann von mir beim Knopf einer Nadel, durch den mehrere Windlöcher führten, die mit Kupferstiftchen geschlossen worden waren.

Andere Gussformen waren zum Teil aus Stein, in denen die Form der zu giessenden Objekte eingegraben wurde. Nach *Sacken* fand man auch in der Bretagne, in der Normandie, in England, Schottland und Dänemark sowie in Steiermark Spuren derartiger Giessereien.

Besassen die Alten solche Kenntnisse in der metallurgischen Technik, so nimmt es uns nunmehr auch nicht wunder, wenn ihnen bereits auch der schädliche Einfluss eines höheren Zinngehaltes auf die Brauchbarkeit der Bronzen bekannt war. Wenigstens scheinen sie in bewusster Weise für ihre Waffen und Werkzeuge relativ zinnarme Bronzen bevorzugt zu haben.

Eine andere Frage dagegen ist, ob die alten Legierungskünstler der Sprödigkeit ihrer zinnreicheren Stücke durch eine nachträgliche Wärmebehandlung zwecks einer weiteren mechanischen Bearbeitung derselben begegnen konnten. Eine solche Behandlung vertragen ja nur Bronzen bis mit etwa 6 % Zinngehalt.

Nach *Behrens*[71]) besteht das Gefüge von Bronzen bis zu 6 % Zinn aus einem Netz von gelblich-weissen bis gelben Kristallflächen

[69]) *B. Neumann*, Zeitschrift für angewandte Chemie, 1907, S. 20.
[70]) *Heierli*, Urgeschichte, S. 225.
[71]) S. *Dessau*, Legierungen, S. 161.

innerhalb einer roten kupferreichen Masse. Steigt der Zinngehalt, so sollen dendritische oder kreuzförmige geordnete kubische Kristalle in einer gleichmässigen hellgelben Masse auftreten. Derartig zusammengesetzte Legierungen bis mit etwa 15 % Zinn lassen sich nur im glühenden Zustande bearbeiten; steigt der Zinngehalt dagegen bis 25 %, so kann eine mechanische Bearbeitung nur in der Rotglut vorgenommen werden. Die Kristalle sollen dann in einer härteren helleren Masse eingebettet sein.

Nach *Heyn* zeigt das Gefügebild der technischen, schnell abgekühlten Bronzen unscharf von einander abgegrenzte Bestandteile, in denen die dunkleren Bestandteile die kupferreicheren sind. In ihnen konnte ein Gleichgewichtszustand nicht eintreten, erst nach dem Ausglühen solcher Bronzen kann sich letzterer Zustand bilden. Die Mischkristalle der Legierungen bis mit 10 % Zinn bezeichnet man als α-Kristalle, in den Bronzen von 10–22 % Sn unterscheidet man noch β-Kristalle, die aus dem zinnreicheren Bestandteil des Gefüges bestehen. Beide Modifikationen sind bis gegen 500° stabil, unterhalb 480° zeigen sie dagegen ein Bestreben, in δ-Kristalle überzugehen, welche die Sprödigkeit der zinnreicheren Bronzen verursachen sollen. Jedoch besitzt man durch das Abschrecken solcher Legierungen oberhalb 500° ein Mittel, um jene nachteilige Umwandlung dieser Gefügezustände verhüten zu können.[72] Derartig behandelte Bronzen können sogar geschmiedet werden.

Während nun die für technische Zwecke geeigneten Kupferzinnlegierungen mit etwa 9–10 % Zinngehalt bei langsamer Abkühlung aus einer sehr groben Körnung bestehen, wobei sich sogar Hohlräume in der Legierung bilden können, ist bei beschleunigter Erstarrung derselben ihre Struktur aus zahlreichen feineren Körnern zusammengesetzt. Beide Erscheinungen setzen sich aus den bei dem Erstarren der Bronzen zuerst sich bildenden kupferreichen α-Mischkristallen zusammen, die nach Art des Tannenbaumes Kristallskelette darstellen, umgeben von den zinnreicheren β-Mischkristallen. In den langsam abgekühlten Bronzen werden also die eigenartigen Kristallskelette nach geeigneter Ätzung ihrer Schliffe sehr gross erscheinen.

Bei 25-facher Vergrösserung besteht das Gefügebild der Tülle aus einem ganz feinen Filz solcher kreuzförmiger Gefügebildungen von ausserordentlich feiner Körnung. Erst bei 100-facher Vergrösserung wurde der dichte Filz der kleinen, verschieden gelagerten Tannenbäumchen gut sichtbar. Der Guss der Lanzentülle muss dem-

[72] Vergl. das Zustandsdiagramm von Kupferlegierungen in *Desch-Gasparis* Metallographie, Figur 105, aus welchem hervorgeht, dass Legierungen mit etwa 9 % Sn bei 700° abgeschreckt, aus primären α-Kristallen, umgeben von β-Phasen, bestehen.

nach sehr rasch erstarrt sein; schon ihre Dünnwandigkeit begünstigte diesen Vorgang. Die Zähigkeit dieser feinkörnigen Bronze wurde bereits bei der Entnahme der Analysenspäne beobachtet. Ein Ausglühen mit darauf folgendem Abschrecken hat also nicht stattgefunden. Die Aufnahme zeigte uns zugleich ein typisches Erstarrungsbild einer 8 % zinnhaltigen Bronze,[73]) in dem die dunkleren Partien die kupferreichen α-, die helleren Stellen dagegen die zinnreicheren β-Mischkristalle vorstellen.[74])

Auch das Bronzemesser wurde unter denselben Bedingungen gegossen. Infolge langsamerer Abkühlung besteht es aus einer ziemlich grobkörnigen Bronze. Dadurch wird das Auftreten der auf der Bruchfläche beobachteten Zinnflecken und Hohlräume verständlich. Erstere werden nämlich durch die helleren zinnreicheren Mischkristalle in derartig gröberen Bronzen verursacht. Schon bei 28-facher Vergrösserung sind daher die dendritischen Kristallbildungen gut zu erkennen. Immerhin fand noch eine schnelle Erstarrung dieses Gussstückes statt. Auf dem geätzten Schliff konnten ferner Einsprenglinge neben den bereits erwähnten Hohlräumen beobachtet werden. Anscheinend handelt es sich um ein stark sauerstoffhaltiges Material.

Auch das Bronzeschwert erfuhr nach dem Guss weder ein Ausglühen noch eine weitere mechanische Bearbeitung. Seine Bronzemischung scheint unter normalen Bedingungen in der Gussform erstarrt zu sein.

Das Gefüge der kleinen Nadeln aus Auvernier war sehr feinkörnig, ebenso dasjenige der Nadel Nr. 7 mit dem bedeutend zinnreicheren Knopf. Letzterer besass eine ganz andere Struktur als sein Nadelstiel. Fast scheint es, als ob durch Anlassen und Abschrecken die Sprödigkeit seines Materials aufgehoben werden sollte, da das Gefügebild mit der Struktur einer abgeschreckten Bronze gewisse Ähnlichkeit aufwies.

Ferner interessierte uns noch das Bruchstück der Bronze aus dem Genfer Pfahlbau, dessen Zinngehalt 11 % betrug. Dem metallographischen Befund nach handelt es sich um eine langsam erstarrte Legierung. Im Gefüge wurden bei 28-facher Vergrösserung zahlreiche kleine Löcher beobachtet. Ferner wurde an einigen Stellen

[73]) Die Schliffe wurden in derselben Weise hergestellt, wie die Schleifproben der Eisenfunde. Ihre Aetzung dagegen erfolgte durch eine Kupferammoniumchloridlösung von der Verdünnung 1 : 12, welcher Ammoniak bis zur Wiederauflösung des entstandenen Niederschlages zugesetzt worden war. Die Proben wurden genau eine Minute lang dem Aetzmittel ausgesetzt, worauf sie durch Betupfen mit Ammoniak getrocknet wurden.

[74]) Vergl. die Lichtbilder 24 und 26 in der Metallographie II von *E. Hagn* und *O. Bauer*.

ein blauer Untergrund, der bei 100-facher Vergrösserung gelbe breitere Partien umschloss, beobachtet. Das Gefüge gleicht der Struktur einer α δ-Legierung, wie sie in *Desch-Casparis* Metallographie auf Seite 230 zum Beispiel bei der Besprechung der allmählich abgekühlten Bronzen von derartiger Zusammensetzung beschrieben werden.

Auch das Kupferbeil wurde gegossen, da seine Struktur bei 11-facher Vergrösserung dem Gefügebild des geschmolzenen Kupfers glich, das bekanntlich demjenigen der in den Kokillen erstarrten Bronzen ausserordentlich ähnelt. Bei stärkerer Vergrösserung konnte auf dem Schliff die polyedrische Bildung der Kristallite, wie sie im geschmolzenen Kupfer auftritt, beobachtet werden.[75])

Wenn auch unsere geringen metallographischen Erfahrungen uns nicht gestatten, mehr positive Aufschlüsse über die metallurgische Technik der alten Bronzekünstler zu bringen, so konnte doch festgestellt werden, dass die zinnreicheren Objekte keine Wärmebehandlung zwecks einer Herabminderung ihrer Sprödigkeit erfahren haben. Immerhin scheinen die Alten für ihre Bronzen, von denen sie eine grössere Festigkeit verlangten, absichtlich eine schnellere Abkühlung der erstarrenden Legierungen herbeigeführt zu haben.

Zusammenstellung der Resultate.

In der vorliegenden Arbeit wurden zunächst 10 Bronzen analysiert. Der grössere Teil davon stammt aus den ältesten Pfahlbauten des Genfersees und einige andere aus derartigen Ansiedlungen des Neuenburgersees.

Die von *H. Rupe* geäusserte Ansicht, dass die Bronzen, je weniger Blei sie enthalten, um so älter sind, wurde bestätigt.

Ein Stück bestand aus reinem Kupfer, das verhältnismässig grosse Mengen Silber enthielt.

Nur ein einziger Fund wies relativ viel Blei auf, daher offenbar der späteren Bronzezeit angehörig.

Zwei Nadeln aus Auvernier stellen den sehr seltenen Fall dar, dass sie aus derselben Metallmischung hergestellt wurden, da ihre analytische Zusammensetzung vollständig übereinstimmt.

Nur in einem einzigen Falle wurde eine kleine Menge Zink gefunden (Nadel aus dem Genfer Museum). Dieser Fund enthielt auch die grösste Menge Blei.

Die metallographische Untersuchung ergab einige schöne Bilder. Allgemein zeigen die Aufnahmen deutlich, dass die Bronzen, um

[75]) Vergl. *Tammann*, Lehrbuch der Metallographie, Fig. 1.

eine grössere Widerstandsfähigkeit zu erzielen, rasch abgekühlt waren. Dafür sprechen die charakteristischen tannenbaumförmigen Kristallbildungen.

Ein ganz aus Kupfer bestehendes Beil zeigt eine schöne polyedrische Struktur, wie sie geschmolzenes Kupfer aufweist.

Ein Stück zeigte das Gefüge einer langsam abgekühlten Bronze (α—δ-Legierung).

Mehr lässt sich vorläufig über die Metallographie dieser Bronzen nicht sagen, da bei Beurteilung dieser Bilder Vorsicht geboten ist.

Analytisches über Eisenfunde.

Der Kohlenstoffgehalt war im untersuchten prähistorischen Eisen ein sehr wechselnder. Es lag einerseits sehr weiches, kohlenstoffarmes Eisen vor (von 0,06 % C an), andererseits wurden auch relativ kohlenstoffreiche Proben gefunden bis zu 0,9 % Kohlenstoff, die also die Zusammensetzung von weichem Stahl besitzen.

Sehr weiches Schmiedeeisen (von der Zusammensetzung des modernen Flusseisens) findet sich nicht nur im Gräberfeld von Hallstatt, sondern auch unter den Funden von La Tène.

Ein Eisen aus Bibracte, das an den Schluss der prähistorischen Periode zu stellen ist, und das von dem Hallstattschwert durch einen sehr langen Zeitraum getrennt ist, besitzt den geringsten Kohlenstoffgehalt.

Dafür haben wir stahlartige Proben sowohl aus den Gräbern von Hallstatt als auch aus dem Lager von La Tène.

Der Schwefel- und Phosphorgehalt ist im allgemeinen ein sehr geringer, was auf die Verarbeitung sehr reiner Eisenerze schliessen lässt. Nur ein Ring aus La Tène zeigt einen verhältnismässig hohen Gehalt an beiden Elementen.

Es dürfte jetzt zweifellos sein, dass die Geräte aus weichem Eisen, wie sie der Rennfeuerprozess lieferte, durch nachheriges öfteres Ausglühen im Kohlenfeuer und Ausschmieden kohlenstoffreicher und damit härter werden konnten.

Die metallographische Untersuchung wurde teils makroskopisch, teils mikroskopisch durchgeführt.

Die makroskopischen Aufnahmen unterrichteten mich über die Technik der Hallstatt- und La Tène-Schmiede.

Die meisten der untersuchten Eisenproben, sowohl Hallstatt- und La Tènefunde, sind typische Schweisseisen.

Manche Stücke gleichen so den Proben von modernem Flusseisen (zum Beispiel Ring Nr. 6 und Eisenstück Nr. 10), dass man

sie dafür halten könnte, wenn diese Technik für die damalige Zeit nicht vollständig ausgeschlossen wäre.

Die häufigen Schlackeneinschlüsse sprechen dafür, dass Rennfeuerschmiedeeisen vorliegt.

Einen schönen Aufschluss über die erste Eisenzeit gibt uns das Hallstattschwert; dieser Technik nahe verwandt ist die des japanischen Schwertes.

Der makroskopische Befund wurde ergänzt durch den mikroskopischen.

Alle kohlenstoffarmen weichen Eisen zeigten ein Gefüge, das überwiegend aus Ferrit bestand, daneben Perlitkristalle. Mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt beginnt auch der Martensit aufzutreten.

Die chemische Analyse wird durch den mikroskopischen Befund vollkommen bestätigt.

Zwei Objekte sind zweifellos gehärtet worden (Nr. 2 und 9).

Anhang.

I.

Es ist oft darauf hingewiesen worden, dass beim Rennfeuerprozess bei den sehr tiefen Temperaturen, die dabei erreicht wurden, das Eisen niemals vollständig aus seinen Erzen herausgearbeitet werden konnte, sodass die Schlacken noch sehr eisenhaltig sein mussten. Deswegen war es uns sehr erwünscht, von Herrn Prof. *Schmidt* in Basel ein Bruchstück einer vermutlich prähistorischen Schlacke aus dem uralten Eisenbergwerk vom Gonzen bei Sargans zu erhalten, um feststellen zu können, ob auch in den Gebieten der heutigen Schweiz in der La Tèneperiode eine einheimische Eisengewinnung schon ausgeübt wurde.

Es handelte sich um eine schwarz glänzende, kompakte schwere Masse eines Schlackenstückes mit unebener, eigentümlich trauben- und nierenförmiger Oberfläche. Beim Zerkleinern derselben trat ein mehr steiniger Bruch hervor.

Die Untersuchung der Schlacke beschränkte sich auf die Ermittlung ihres Eisengehaltes auf titrimetrischem Wege nach dem für Erzanalysen üblichen Verfahren.[76])

[76]) Vergl. A. *Ledebur*, Leitfaden für Eisenhütten-Laboratorien, 9. Aufl., S. 161

Von der im Stahlmörser zerkleinerten und darauf in einer Achatreibschale feingeriebenen Schlackenprobe wurde eine Einwage von ungefähr 1 gr vorsichtig unter Erwärmen mit 12 ccm conc. Salzsäure vom spec. Gew. 1,19 behandelt. Nach beendeter Zersetzung wurde die Lösung nach dem Verdünnen mit Wasser zwecks Reduktion der Eisenchloridlösung unter Umrühren tropfenweise mit einer entsprechenden Zinnchlorürlösung bis zur Entfärbung versetzt. Ein Überschuss von Zinnchlorür wurde durch Hinzugabe einer gesättigten Quecksilberchloridlösung unschädlich gemacht. Nunmehr konnte schliesslich die auf 1 Liter verdünnte Lösung mit einer Kaliumpermanganatlösung, deren Titer vorher nach dem Verfahren von *Reinhardt* mit Normaleisenlösung bestimmt worden war, auf ihren Eisengehalt hin titrimetrisch bestimmt werden.

Da bei der Titration in salzsaurer Lösung wegen der Einwirkung des Kaliumpermanganates auf die Salzsäure die Resultate zu hoch ausfallen, war der Eisenchlorürlösung vor der Ausführung der Titration noch eine Mangansulfat-Phosphorsäurelösung hinzugefügt worden. Erstere vermeidet einen in salzsaurer Lösung durch zu hohen Verbrauch der Permanganatlösung leicht entstehenden Fehler, letztere erleichtert dagegen die Beobachtung des bei der Beendigung der Oxydation der Eisenchlorürlösung entstehenden roten Farbenumschlages.

Es wurden mehrere Bestimmungen ausgeführt, die im Mittel einen Eisengehalt von 48,1 % ergaben.

Demnach handelt es sich um ein Produkt eines primitiven Schmelzverfahrens aus vermutlich vorgeschichtlicher Zeit, das bei relativ niedriger Temperatur als zähflüssige Masse erhalten wurde. Sein Eisengehalt gleicht demjenigen der im mittleren Europa reichlich aufgefundenen Schlackenresten prähistorischer Eisenschmelzstätten, wie sie zum Beispiel von *W. Habermann* und *H. Bleckrode* untersucht worden sind. Ersterer prüfte auf Veranlassung *Hostmanns* zahlreiche Leineschlacken, letzterem Forscher verdanken wir die Analysen solcher holländischer Funde. Sie ermittelten in den Stücken einen Eisengehalt von 44—54 %, während die Wocheinschlacken Kreins, die von anderer Seite untersucht worden sind, 54—61 % Eisen enthielten.[77])

II.

Analyse eines Emaileknopfes aus der La Tènezeit.

Analyse eines Emaileknopfes aus der La Tènezeit. Flaches, abgerundetes Stück mit konischer Randfläche von matter ziegelroter Farbe, aber mit prächtig kirschroter Bruchfläche. Die 3,6 gr schwere,

[77]) Vergl. *Beck*, Geschichte des Eisens, Bd. I, S. 509, 639 und 641.

in der Mitte durchlochte runde Scheibe hatte ungefähr einen Durchmesser von 20 mm. Aus den La Tènegräbern von Münsingen stammend, vom schweizerischen Landesmuseum zu Zürich zur Untersuchung übergeben.

Die qualitative Analyse des zerkleinerten Materials ergab ein stark bleihaltiges, mit Kupfer gefärbtes, Eisen, Aluminium, Kalk und Alkalien enthaltendes Schmelzglas.

Für die quantitative Analyse wurde der gereinigte Knopf zunächst im Stahlmörser zerkleinert, sodann das noch grobe Material in einer Achatreibschale fein zerrieben und schliesslich durch ein seidenes Tuch gebeutelt. Die lufttrockene, abgewogene Substanz wurde nach der Natriumkarbonatmethode aufgeschlossen und für die Bestimmung der Kieselsäure, des Eisens, der Tonerde und des Kalkes der von Treadwell für die Silikatanalyse vorgeschriebene Analysengang eingeschlagen.[78] Aus dem Filtrat der durch doppeltes Eindampfen mit Salzsäure erhaltenen und nach dem Glühen durch Abrauchen mit Flusssäure auf ihre Reinheit hin geprüften Kieselsäure wurde das Blei durch Abrauchen mit Schwefelsäure als Bleisulfat ermittelt. Aus der schwefelsauren Lösung erfolgte die Abscheidung des Kupfers auf elektrolytischem Wege, worauf nach dem Eindampfen der entkupferten Lösung nach Verjagung der Schwefelsäure die Trennung des Eisens, Aluminiums und Calciums nach den gewöhnlichen Methoden unternommen werden konnte.

Die Bestimmung der Alkalien musste wegen Materialmangels unterbleiben.

Es wurden gefunden: 50,16 % Kieselsäure, 29,29 % Blei, 3,69 % Kupfer, 1,09 % Eisen, 3,46 % Aluminium und 3,68 % Calcium. Die Farbe des Schmelzglases wurde demnach durch das Kupfer bewirkt, wobei das Blei als Schmelzmittel diente.

Ob die La Tèneleute derartige Arbeiten zur Verzierung ihres Bronzeschmuckes selbst herstellen konnten, entzieht sich unserer Beurteilung. Möglicherweise wurden solche Emailarbeiten sowie der für La Tène so typische Glasschmuck von den alten Phöniziern ebenso wie die Bronzemischung aus Ägypten importiert, das ja im Altertum durch seine Glasfabrikation berühmt war. Vielleicht führte jenes alte Handelsvolk auch nur ein kupferoxydulhaltiges Tonerdesilikat mit sich, das für die vorgeschichtlichen Glasschmelzer Mitteleuropas für solche Arbeiten ebenso wertvoll war, wie es noch heute zum Beispiel ein ähnliches Produkt für die Malaien auf Sumatra ist. Durch die Vermittlung von Dr. *F. Sarasin*, Basel, konnten wir eine Probe davon untersuchen.

[78] *Treadwell*, Lehrbuch der analytischen Chemie, Bd. II, S. 406.

III.

Analyse von Manikperlen aus Sumatra.

Es wurden zwei kleine, $2^1/_2$ mm dicke und 4 mm lange Perlen und zwei Zylinderchen von 3—4 mm Stärke und 5—$6^1/_2$ mm Länge, aus einer ziegelroten tonartigen Masse mit glasurähnlichem Überzug bestehend, analysiert. Über ihre Herkunft und Gewinnung berichtet Herr Dr. *F. Sarasin* folgendes:

„Sumatra: Manikperlen und Zylinderchen, aus einer harten, rotbraunen Masse, werden aus der Erde geschlemmt und als sehr wertvolle Ware exportiert nach Tina, Sumbawa etc.

Die Sumatraner selber verwenden sie nicht und wissen nichts über ihre Herkunft. Die Fundstelle liegt nach Dr. *Tobler* auf einem Hügel bei einem Dorfe. Die Erde wird zu einem Fluss gebracht und in einem Holztrog geschlemmt. Die Fundstelle muss der Ort eines früheren Dorfes sein. In der Schlemmasse finden sich auch, ob gleichen Alters ist fraglich, Stücke eiserner Geräte, ein Stück Eisenblech, viele Tonscherben, chinesische Seledontellerstücke etc. Dorf: Palomg-Pantjar, Distr. Pomkalan Sonupam beim See Sebak Deling, Palembongsche Tieflande.

Daneben gibt es noch wertlosen Manik, welcher an derselben Stelle gefunden, aber nicht ausgeführt wird. Es sind Zylinderchen von trübroter Farbe, viel dunkler als echter Manik; ausserdem noch Glasperlen verschiedener Art, Grösse und Farbe."

Die qualitative Untersuchung der nach dem unter Nr. II beschriebenen rotbraunen Masse ergab die Anwesenheit von Kupfer und Eisen in dem aus Kieselsäure, Tonerde, Kalk, aus Spuren von Magnesium und Alkalien bestehendem Material.

Zwecks gewichtsanalytischer Untersuchung wurde die durch Seide gebeutelte, bei 120° bis zur Gewichtskonstanz getrocknete, abgewogene Substanz mit kohlensaurem Natron-Kali im Platintiegel aufgeschlossen und ihr Gehalt an Kieselsäure, Kupfer, Aluminium-, Eisen- und Calciumoxyd nach dem bei der Prüfung des Emailestückes angewandten Verfahren gefunden.

Das Magnesium wurde in dem durch die Fällung mit Oxalsäure unter Ammoniakzusatz vom Calcium befreiten Filtrat nach Verjagung eines Teiles der Ammonsalze aus der Lösung mit Natriumphosphat gefällt und schliesslich als Magnesiumpyrophosphat gewogen.

Die Analyse ergab: 45,82 % SiO_2, 8,28 % Cu, 7,01 % F_2O_3, 18,57 % Al_2O_3, 5,09 % CaO und 0,65 % MgO; Rest Alkalien.

Die geprüfte Substanz bestand also aus einer durch Brennen gehärteten, stark kupfer- und eisenhaltigen Tonerde, deren mineralische Beimengungen von Alkalien, Kalk, Eisenoxyd und Kieselsäure zur Bildung einer Art Glasur als Flussmittel wirkten, während Eisen und ganz besonders das Kupfer die Rotfärbung bewirkten. Die Beimengung des Kupfers macht also den Wert der echten Manikperlen und Röhrchen aus.

Auch die Resultate dieser drei Untersuchungen mögen nochmals kurz zusammengestellt werden.

I. Die von Herrn Prof. Dr. *Schmidt* übergebene Schlacke aus dem uralten Eisenbergwerk am Gonzen stammt ihrem hohen Eisengehalt nach aus prähistorischen Zeiten.

II. Der uns vom schweizerischen Landesmuseum übermittelte Fund aus den La Tènegräbern von Münsingen war ein Kupferemail.

III. Die von Herrn Dr. *F. Sarasin* beschriebenen Manikperlen und Zylinderchen aus Sumatra bestanden aus einem stark kupferhaltigen und ziemlich eisenreichen Aluminiumsilikat.

Lebenslauf.

Ich, Felix Hermann Müller, wurde am 18. Februar 1876 als Sohn des verstorbenen Kaufmanns Ernst Otto Müller und seiner Ehefrau Franziska geb. Allihn in Leipzig geboren.

Ich besuchte die Kreuzschule in Dresden und erhielt auf dem Gymnasium zu Bauzen und Schneeberg die Vorbildung zum akademischen Studium. Mit Prima-Reife wurde ich im Oktober 1897 an der königl. technischen Hochschule zu Berlin in der Abteilung für Chemie und Hüttenkunde eingeschrieben. Während meines Studiums an dieser Anstalt hatte ich Gelegenheit, Vorlesungen über mechanische Technologie, Elemente der Mechanik, Maschinenkunde und Baukonstruktionslehre zu hören. Auf Grund des Abgangszeugnisses dieser Hochschule liess ich mich 1899 in Jena als Student der Chemie immatrikulieren. Später bezog ich die Universitäten von Berlin und Rostock. Im Sommer 1904 setzte ich an der Universität Basel meine Studien fort. Leider musste ich aus Gesundheitsrücksichten alsbald meine chemischen Arbeiten unterbrechen. Nachdem ich mich einige Jahre mit Landwirtschaft beschäftigt hatte, konnte ich das Studium wieder aufnehmen und nach bestandenem ersten und zweiten Vorexamen im Sommer 1911 mit den Vorarbeiten zu meiner Dissertation beginnen, welche unter Leitung von Herrn Prof. Rupe ausgeführt wurde. Ende Sommersemester 1914 schloss ich deren praktischen Teil ab. Im Wintersemester 1914/15 beschäftigte ich mich mit metallographischen Untersuchungen von Bronzen, und widmete mich dann den für meine Arbeit nötigen archäologischen Studien.

In *Basel* besuchte ich die Praktika und Vorlesungen der Herren Professoren *Nietzki*, *Rupe*, *Fichter*, *Kreis*, *Schmidt*, *Hagenbach*, *Landmann*, *Michels* und Privatdozent *Obermiller*.

Allen diesen Herren Professoren und Dozenten bin ich für die erhaltene Anregung und Förderung zu grossem Danke verpflichtet.